

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-501485

第2部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)2月16日

(51) Int.Cl.⁸

B 0 1 J 23/40

B 0 1 D 53/86

53/94

識別記号

Z A B A 8017-4G

Z A B

庁内整理番号

9042-4D

9042-4D

F I

B 0 1 D 53/ 36

1 0 4 B

Z A B D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平5-510184

(86) (22) 出願日 平成4年(1992)11月20日

(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)5月23日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 1 0 0 6 0

(87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 0 8 8 6

(87) 国際公開日 平成5年(1993)6月10日

(31) 優先権主張番号 7 9 8 , 4 3 7

(32) 優先日 1991年11月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 9 7 3 , 4 6 1

(32) 優先日 1992年11月19日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 エンゲルハート・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージー州08830
イセリン・ウツドアベニュー101(72) 発明者 フアロート, ロバート・ジェイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07090
ウエストフィールド・セネカプレイス227(72) 発明者 ボス, ケネス・イー
アメリカ合衆国ニュージャージー州08876
サマービル・コロニアルロード351(72) 発明者 ヘツク, ロナルド・エム
アメリカ合衆国ニュージャージー州08825
フレンチタウン・キングウツドロード269

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたセリアーアルミナ酸化触媒および使用方法

(57) 【要約】

酸化触媒組成物には、各々が少なくとも約10 μ gの表面積を有するセリアとアルミナを含んでいる、例えばセリアと活性化アルミナを1.5:1か1:1.5の重量比で含んでいる触媒材料が備わっている。任意に、COおよびHCの気相酸化を助長するに十分な量であるがSO₂からSO₃への過剰な酸化が生じるのを排除するように限定された量で白金をその触媒材料の中に含めてもよい。また、何らかの所望量でパラジウムをこの触媒材料の中に含めてもよい。この触媒組成物は、未燃焼燃料または油が含まれている排気の汚染物質量を減少させる酸化触媒としての利用性を示す。例えば、これらの触媒組成物は、この触媒組成物に熱排気を接触させてこの排気の中に含まれている粒子が有する揮発性有機画分成分の酸化を促進することによる、ディーゼルエンジン排気処理方法で用いられ得る。

請求の範囲

1. 耐火担体が備わっている酸化触媒組成物において、少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するセリアと少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するアルミナとの組み合わせから本質的に成るセリア-アルミナ触媒材料のコーティング物がその上に配置されている触媒組成物。
2. 該セリアとアルミナが各々該組み合わせの約5から95重量%を構成している請求の範囲1の触媒組成物。
3. 該セリアとアルミナが各々該組み合わせの約10から90重量%を構成している請求の範囲1の触媒組成物。
4. 該セリアとアルミナが各々個別の層の層の中に配置されており、一方がもう一方の上に重なっている請求の範囲1、請求の範囲2または請求の範囲3の触媒組成物。
5. 該セリアがアルミニウム安定化セリアを構成している請求の範囲1、請求の範囲2または請求の範囲3の触媒組成物。
6. 該セリアとアルミナが各々該組み合わせの約40から60重量%を構成している請求の範囲1の触媒組成物。
7. 該セリアとアルミナが各々約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求の範囲1の触媒組成物。
8. 該触媒材料の上に分散している白金を更に含んでおり、この白金が該組成物1立方フィート当たり約0.1から15gの量で存在している請求の範囲1の触媒組成物。
9. 該白金が該組成物1立方フィート当たり約0.1から5gの量で存在している請求の範囲8の触媒組成物。

19. 被酸化性成分の少なくともいくらかを触媒酸化させるに充分な程高い温度で気体輸送流れと触媒組成物とを接触させることを含む、気体輸送流れの中に含まれている被酸化性成分の酸化を生じさせる方法において、該触媒組成物が、少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するセリアと少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するアルミナとの組み合わせから本質的に成る触媒材料を含んでいる方法。

20. 揮発性有機成分の少なくともいくらかを触媒酸化させるに充分な程高い温度で気体輸送流れと触媒組成物とを接触させることを含む、揮発性有機成分含有ディーゼルエンジン排気流れを含む気体輸送流れを処理する方法において、該触媒組成物が、少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するセリアと少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するアルミナとの組み合わせから本質的に成る触媒材料を含んでいる方法。

21. 該セリアとアルミナの各々が該組み合わせの約5から95重量%を構成している請求の範囲19または請求の範囲20の方法

22. 該セリアとアルミナの各々が該組み合わせの約40から60重量%を構成している請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

23. 該触媒組成物に最初に接触させる該排気の温度が約 100°C から 800°C である請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

24. 該セリアとアルミナが各々約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

25. 該触媒材料の上に分散している白金を更に含んでおり、この白金が該組成物1立方フィート当たり約0.1から15gの量で存在している請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

10. 該セリアの上に該白金が少なくとも触媒有効量で分散している請求の範囲8または請求の範囲9の触媒組成物。

11. 該アルミナの上に該白金が少なくとも触媒有効量で分散している請求の範囲10の触媒組成物。

12. 耐火担体が備わっている、ディーゼルエンジン排気を浄化するための触媒組成物において、少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するセリアと少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するアルミナとの組み合わせから本質的に成る触媒材料のコーティング物がその上に配置されており、このセリアとアルミナが各々該組み合わせの約5から95重量%を構成している触媒組成物。

13. 該セリアとアルミナが各々該組み合わせの約10から90重量%を構成している請求の範囲12の触媒組成物。

14. 該セリアとアルミナが各々該組み合わせの約40から60重量%を構成している請求の範囲12の触媒組成物。

15. 該触媒材料が、その上に分散している白金をこの触媒組成物1立方フィート当たり約15gを超えない触媒有効量で含んでいる請求の範囲12、請求の範囲13または請求の範囲14の触媒組成物。

16. 該白金が約0.1から5g/lの量で存在している請求の範囲15の触媒組成物。

17. 該セリアがアルミニウム安定化セリアを構成している請求の範囲12の触媒組成物。

18. 該セリアとアルミナが各々個別の層の層の中に配置されており、一方がもう一方の上に重なっている請求の範囲12、請求の範囲13または請求の範囲14の触媒組成物。

26. 該白金が該組成物1立方フィート当たり約0.1から5gの量で存在している請求の範囲25の方法。

27. 該触媒材料の上に分散しているパラジウムを含んでおり、このパラジウムが該組成物1立方フィート当たり約0.1から200gの量で存在している請求の範囲19の方法。

28. 該パラジウムが該組成物1立方フィート当たり約20から120gの量で存在している請求の範囲27の方法。

29. 該セリアがアルミニウム安定化セリアを構成している請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

30. 該セリアとアルミナが各々個別の層の層の中に配置されており、一方がもう一方の上に重なっている請求の範囲19または請求の範囲20の方法。

明 細 書

改良されたセリアーアルミナ酸化触媒および使用方法

関連出願に対する交差参照

本出願は、1991年11月26日付けで出願した出願連続番号07/798,437の部分的継続である。

発明の背景

発明の分野

本発明は、気体輸送流れに含まれている被酸化性成分の酸化を生じさせるための、例えばディーゼルエンジン排気処理するための、触媒組成物および方法に関するものであり、より詳細には、上記ディーゼル排気処理してその粒子含有量を低くすることに関する。

背景および関連技術

よく知られているように、気体輸送流れまたはエンジン排気はしばしば被酸化性汚染物、例えば未燃炭素燃料などと酸化したか或は濃縮したオイルを含んでいる。例えば、ディーゼルエンジン排気は、一酸化炭素(CO)および未燃炭素燃料(HC)などの如き気体状汚染物質ばかりでなく、以下に詳述するように、乾燥した炭素系成分と共に、揮発性有機成分(VOC)と時には呼ぶ(本明細書内ではこの言葉をいう)炭化水素液または可溶性有機成分を含んでいる煤粒子を含有している。従って、時にはおおよそ「排気ガス」と呼ばれているが、このディーゼルエンジンの排気は、實際上、気体状成分、液体状成分および固体状成分を含んでいる不均一な材料である。このVOCは、このディーゼル排気の温度に応じて、蒸気としてか或はエアロゾル(液状凝縮物の細かい液滴)として存在し得る。

ジルコニアで処理したアルミナから成る群から選択される腐食耐性耐火無機酸化物を組み込んだ触媒組成物が開示されている(コラム6、ライン62-68を参照のこと)。

1988年7月26日付けのHoesier他の米国特許第4,759,918号には、ディーゼル排気燃焼および煤を処理するための、シリカ、アルミナおよびシリカーアルミナを含む群から選択される腐食耐性耐火無機酸化物を組み込んだ触媒が開示されている(コラム3、ライン18-27参照)。

発明の要約

一般に、本発明に従い、気体輸送流れに含まれている被酸化性成分の酸化を生じさせるための、例えばディーゼル排気処理するための、酸化触媒組成物および方法を提供し、ここでは、少なくともディーゼル排気粒子に含まれている揮発性有機成分成分(以下に記述する)を無害な材料に変化させ、そして気体状HCおよびCO汚染物質をまた同様に無害な材料に変化させる。本発明の目的は、任意に白金触媒金属が低充填量でその上に分散されていてもよい、高表面積のセリアと高表面積のアルミナとの混合物から本質的に成るベース金属酸化物触媒材料を含んでいる酸化触媒によって達成される。本発明の方法は、気体輸送流れ、例えばディーゼルエンジン排気を流し込み、反応条件下で、上述した如き触媒組成物に接触させることによって達成される。ディーゼル排気を処理する場合、それ以外は上述したのと同じであるが低充填量の白金の代わりにパラジウムを含んでいる触媒組成物にその排気を反応条件下で接触させてもよい。

特に、本発明に従い、各々が少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するセリアとアルミナとの組み合わせ、好適には約 $25\text{ m}^2/\text{g}$

耐火金属酸化物支持体上に分散させた白金族金属を含んでいる酸化触媒をディーゼルエンジン排気の処理で用い、それらの汚染物質の酸化を触媒させて、気体状のHCおよびCO汚染物質および粒子、即ち煤粒子の両方を二酸化炭素または水に変化させることは知られている。ディーゼルエンジン排気の処理で直面する1つの問題は、ディーゼル燃料の中に硫黄が存在していることによってもたらされる。硫黄は燃焼すると二酸化硫黄を生じるが、その酸化触媒は、 SO_2 が SO_3 (「硫酸塩」)になるのを触媒し、その結果として硫酸が生じる。この硫酸塩はまた活性化アルミナ支持体と反応して硫酸アルミニウムを生じ、これが、活性化アルミナ含有触媒の不活性化をもたらす。これに関しては、米国特許第4,171,289号のコラム1、ライン39以降を参照のこと。硫酸塩問題を処理する以前の試みは、その支持体コーティング物内に酸化バナジウムの如き硫酸塩耐性材料を多量に組み込むか、或は硫酸塩耐性材料であるセリアーアルミナ、シリカおよびチタニアの如き代替支持体材料を用いることを含んでいる。更に、知られているように、 SO_2 が SO_3 に酸化されると、また、凝縮性を示す硫黄化合物、例えば硫酸などが生じることによってその排気内の粒子が増加し、これが凝縮するとその粒子の質量が増大する。

一般に、従来技術では、硫酸化に抵抗力を示す耐火金属酸化物支持体の上に適切な酸化触媒金属、例えば1種以上の白金族金属などを分散させることによって、上記問題を処理する試みが成されてきた。

ディーゼル排気燃焼および煤を処理する目的で設計された触媒の例には、1989年7月18日付けのJoy他の米国特許第4,849,399号が含まれる。この特許には、チタニア、ジルコニア、およびチタニアおよび/または

から $200\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するアルミナと約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するセリアとの組み合わせから本質的に成るセリアーアルミナ触媒材料のコーティング物がその上に配置されている耐火担体を含む酸化触媒組成物を提供する。

本発明の1つの態様において、このセリアおよびアルミナの各々は、この組み合わせの約5から95重量%、好適には約10から90重量%、より好適には約40から60重量%を構成している。

本発明の1つの面は、この触媒組成物が任意に更に、この触媒材料の上に分散している白金をこの触媒組成物1立方フィート当たり約15gを越えない量であるが触媒有効量で含んでいることを条件としている。例えば、この白金は、この組成物1立方フィート当たり約0.1から15g、好適にはこの組成物1立方フィート当たり約0.1から5gの量で存在し得る。この触媒組成物が白金を含んでいる場合、本発明の別の面は、このセリアの上に白金が少なくとも触媒有効量で分散していることを条件としている。該アルミナの上にもまた白金を少なくとも触媒有効量で分散させてもよい。このような白金の分散は、そのアルミナとセリアが単一層内で混合されているか或はそれぞれ個別のセリア層およびアルミナ層内に存在しているか否かに拘らず、そして後者の場合として、これらの2つの層のどちらがトップ層である否かに関係なく、利用され得る。

本発明の更に別の面は、このセリアがアルミナ安定化セリアを構成していることを条件としている。このアルミナもまた熱劣化に対して安定化されていてもよい。

このセリアとアルミナを混合物として組み合わせた後、この混合物を

その耐火担体の上に単一層コーティング物として堆積させるか、或はこのセリアとアルミナを、セリアおよびアルミナの独立した個別の重量層内に存在させてもよい。このセリア層をそのアルミナ層の上または下に存在させてもよい。

本発明の方法に従い、揮発性有機成分を含んでいるディーゼルエンジン排気を処理する方法を提供する。この方法は、上述した如き成分を含んでいる触媒組成物にか、或は上述したのと同様な成分を含んでいるがその任意の白金の代わりにパラジウムを任意に含んでいてもよい触媒組成物に、上記排気を接触させることを包含している。従って、本方法は、処理すべき気体輸送流れを、任意に白金またはパラジウムを含んでいてもよい上述した如きセリアとアルミナを含む触媒組成物に接触させることを包含している。この任意のパラジウムをその組成物内で用いる場合、これは、この触媒組成物1立方当たり約0.1から200g、好適には約20から120gの量で存在し得る。本発明の方法に従い、ディーゼル排気に含まれている揮発性有機成分の少なくともいくらかが酸化されるのを触媒するに充分な程高い温度、例えば約100℃から800℃の入り口温度で、この触媒組成物とディーゼル排気との接触を実施する。

定義

本明細書および請求の範囲で用いる時、下記の言葉はその指示する意味を有するものとする。

言葉「気体輸送流れ」は、非気体状成分、例えば固体状粒子および/または蒸気、液状ミストまたは液滴、および/または液体で湿った固体状粒子を含んでいてもよい気体状流れを意味している。

言葉「BET表面積」は、N₂吸着を用いて表面積を測定するBrunauer、

Emmett、Teller方法に関連したその通常の意味を有する。特に明記されていない限り、本明細書におけるセリア、アルミナまたは他の成分の表面積に対する全ての言及はこのBET表面積を表している。

言葉「活性化アルミナ」は、主に1種以上のγ、θおよびκアルミナ（ガンマ、シータおよびデルタ）を含んでいる、高いBET表面積を有するアルミナに関するその通常の意味を有している。

言葉「触媒有効量」は、その存在している材料の量がその処理すべき排気の汚染物質の酸化反応率に影響を与えるに充分であることを意味している。

言葉「入り口温度」は、処理すべき排気、試験ガスまたは他の流れが最初にその触媒組成物と接触する直前のその排気、試験ガスまたは他の流れが有する温度を意味している。

言葉「セリア-アルミナ触媒材料」は、各々が少なくとも約10m²/gのBET表面積を有するセリア粒子とアルミナ粒子との組み合わせ、即ち高い表面積を有するバルクなセリアと高い表面積を有するバルクなアルミナ（時には「活性化アルミナ」と呼ぶ）との組み合わせを意味している。

言葉「組み合わせ」は、セリアとアルミナとの組み合わせの言及で用いる場合、セリアとアルミナとの混合物またはブレンド物、並びにセリアおよびアルミナの個別の重量層によって達成される組み合わせを包含している。

言葉「アルミニウム安定化セリア」は、アルミニウム化合物をそこに組み込むことによって熱劣化に対して安定化されたセリアを意味している。適切な技術がC. Z. Fan氏の米国特許第4,714,694号（この開示は

引用することによって本明細書に組み入れられる）の中に示されており、ここでは、アルミニウム化合物の液状分散液、例えば硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、オキシ塩化アルミニウム、酢酸アルミニウムなどの如き可溶アルミニウム化合物の水溶液をセリア粒子に含浸させている。この含浸させたセリアを例えば約300℃から600℃の温度の空气中で1/2から2時間乾燥および焼成させた後、このセリア粒子に含浸されているアルミニウム化合物がそのセリアに有効な熱安定剤に変化する。この言葉「アルミニウム安定化」を表現の助約で用いるが、このアルミニウムは恐らくは化合物として、恐らくは元素状アルミニウムでなくアルミナとしてそのセリア内に存在しているであろう。

本明細書および請求の範囲において、セリアまたはアルミナが「バルク」形態で存在していると言及する場合、これは、このセリアまたはアルミナが、溶液形態として他の成分の中に分散しているのとは対照的に、個別の粒子（これは恐らくはそして通常、例えば直径が10から20ミクロンまたはそれ以下でさえある非常に小さいサイズを有している）として存在していることを意味している。例えば、米国特許第4,714,694号に関して上述した如きアルミナを用いてセリア粒子（バルクなセリア）を熱安定化すると、その結果として、これらのセリア粒子の中にそのアルミナが分散し、その分散したアルミナは「バルク」形態では与えられない、即ちアルミナの個別の粒子として与えられない。

省略形「TGA」は、温度および/または時間の関数としてのサンプル重量変化（例えば損失）尺度である熱重量分析を表している。省略形「DTA」は、温度および/または時間の関数としてサンプルが発散（発熱）または吸収（吸熱）する熱量の尺度である示差熱分析を表している。

図の簡単な説明

図1は、酸化触媒で処理した気体流れ内におけるSO₂からSO₃への酸化プロットであり、ここでは、横座標上の触媒の白金充填量に対して酸化度合を縦座標上にプロットした。

図2は、図1と同様なプロットであるが、横座標上の白金充填量に対して縦座標上にH₂C酸化度合を示す。

図3は、酸化触媒で処理した気体流れにおけるSO₂からSO₃への酸化の選択的プロットであり、ここでは、各々が白金を0.5g/立方フィートの量で含んでおりそしてセリア-アルミナ触媒材料内セリアの重量パーセントが異なっている3種の異なるサンプルに関する酸化度合を垂直バーの高さで示す。

図4は、横座標にプロットした、エンジン潤滑油の燃焼を触媒させる目的で用いたセリア-アルミナウォッシュコートが有する白金含有量に対して、縦座標にプロットした、このエンジン潤滑油（以下に記述する「VOF」内の未燃焼潤滑油を指している）の燃焼に相関関係を示す係数（DTAピーク面積）のプロットである。

図5から8は、以下に示すように、本発明の特定態様に従って製造した3種の老化触媒サンプルが示すディーゼルエンジン排気処理性能の種々の面をこれらの触媒の運転温度の関数として示すプロットである、即ち図5は揮発性有機成分（「VOF」）の変換パーセントを示しており；図6は排気内の全粒子物（「TPM」）の変換パーセントを示しており；図7は炭化水素（「HC」）の気相変換を示しており；そして図8は一酸化炭素（「CO」）の気相変換を示している。

本発明の詳細な記述およびその好適な態様

本発明は、気体輸送流れに含まれている被酸化性成分の酸化を生じさせる。例えばディーゼルエンジン排気を処理するに有効性を示す酸化触媒組成物を提供することである。後者の場合の組成物は、その排気内の全粒子量を低下させるに特に有効性を示す。ディーゼルエンジン排気に含まれている炭素系粒子（「煤」）成分は、よく知られているように、2つの主要成分で出来ている。1つの成分は比較的乾燥した炭素系粒子であり、そしてもう一方は、通常揮発性有機成分（「VOF」）と呼ばれている。未燃焼および部分燃焼したディーゼル燃料および潤滑油で構成されている高分子量炭化水素の混合物である。この揮発性有機成分は、その排気の温度に応じて、気相または液相か或は両方としてディーゼル排気の中に存在している。この全粒子に含まれている乾燥した固体炭素系粒子成分を触媒処理で除去するか或は処理する試みは一般に実行不可能であり、酸化触媒を利用することによる交換で最も有効に除去され得るのはVOF成分である。従って、許容され得る最大全粒子に関する、現在および差し迫った政府規定に合致させるように全排気粒子を低くする目的で、それらを適切な反応条件下で酸化触媒に接触させることにより、その揮発性有機成分またはその少なくとも一部を酸化させて無害なCO₂とH₂Oを生じさせる。1991年では、適切なエンジンデザイン改良により、ディーゼルエンジン排気内のHC、CO、窒素化合物（「NO_x」）および全粒子排出量（「TPM」）に関して米国政府の要求制限におおよそ合致していた。1994年では、HC、COおよびNO_xに関する制限は1991年の基準から変化しないままであったが、TPMに関する上限は、1991年における1馬力時当たり0.25g（「g/HP-hr」）のレベルから0.10g/HP-hrのレベルにまで低

ンジン排気の処理に関係させて以下に詳しく記述する。本発明が示す基本的および新規な特徴は、特定の従属請求の範囲内で限定するものを除き、金属触媒成分を添加することなく、酸化触媒としてセリアとアルミナとの限定された組み合わせを用いることにあると考えられる。好適には、このバルクなセリアとバルクなアルミナは各々少なくとも約10m²/g、好適には少なくとも約20m²/gの表面積を有している。例えば、このバルクなアルミナは約120から180m²/gの表面積を有しているもよく、そしてこのバルクなセリアは約70から150m²/gの表面積を有しているもよい。ディーゼル用酸化触媒として働き得るものでありそしてその主要成分として活性化アルミナを含んでいる触媒組成物が成功裏に用いられ得ることを確認したことは、それ自体、アルミナをいやくもディーゼル用酸化触媒として用いる場合それは低い表面積を有するアルミナ（γ-アルミナ）でなくてはならずそして/またはジルコニア、チタニアまたはシリカなどの如き硫酸塩耐性を示す耐火金属酸化物と組み合わせ用いられる必要があるとしている従来技術のコンセンサスを考慮すると、驚くべきことである。それにも拘らず、本発明に従い、驚くべきことに、高表面積のアルミナと高表面積のセリアとの組み合わせは、揮発性有機成分の酸化を有効に触媒する触媒材料を与え、その結果として、実験室試験およびディーゼルエンジン試験の両方においてディーゼルエンジン排気内の全粒子を有意に低くすると共に良好な耐久性、即ち長い寿命を示すことを確認した。従来技術では、一般に、ディーゼル用酸化触媒として用いられている耐火ベース金属酸化物は単に白金族金属などの如き触媒活性金属を分散させるための支持体であると見なされていることを注目すべきである。それとは対照的に、

下することになるであろう。本発明の酸化触媒は、ディーゼル排気処理触媒として用いる場合、主に全粒子の低下を達成することに関係しているが、これらはまた、限定した量で任意に白金を添加することにより、SO₂からSO₃への過剰な酸化を助長することなく、ディーゼルエンジン排気に含まれている気体状成分内HCおよびCOの一部を酸化させる付加価値を与え得る。本発明の酸化触媒は、上述したように、その排気内粒子の質量に加わってそれを増加させる硫酸および他の硫酸塩結晶性物質が凝結することが原因となる粒子問題に寄与するところの、SO₂からSO₃への酸化を助長する望ましくない副作用をなくさせるか或は低くする。

しかしながら、本発明の酸化触媒は、ディーゼルエンジン排気処理以外の用途でも利用される。一般に、本発明の触媒は、一般にエンジン排気内の気体輸送被酸化性成分を酸化させるに有効性を示し、例えば潤滑油が排出される何らかの用途、例えば圧縮天然ガスエンジン、エタノール燃料エンジン、コンプレッサー、ガスタービンなどの排気内の気体輸送被酸化性成分を酸化させるに有効性を示す。ディーゼルエンジンカーカスの上には圧縮天然ガスエンジンの如き数多くの代替燃料エンジンが組み立てられており、従って先天的に、潤滑油が有意量で排出される。

本発明の教示に従い、驚くべきことに、各々が10m²/g以上のBET表面積を示す、高い表面積を有する、即ち活性化されたアルミナと、高い表面積を有するセリアとの混合物を用いて揮発性有機成分の酸化を生じさせることにより、一般的には汚染物の酸化を生じさせる有益な効果、特にディーゼル排気の粒子排出量を低くする有益な効果が達成され得ることを見出し出した。本発明が示す利点を説明の目的でディーゼルエ

ンジン排気処理触媒として用いられ、本発明では、適切な担体の上に分散させた、充分に高い表面積（10m²/g以上）を有する、セリアとアルミナのみを本質的に含んでいるセリア-アルミナ触媒材料が耐久性を示す有効なディーゼル酸化触媒を与えることを教示する。

更に、酸化触媒で通常に用いられている量よりもずっと低い充填量で白金が存在していることを条件として、本触媒組成物内に任意に白金を組み込むことによって有益な効果が達成されることを見出し出した。最も驚くべきことには、本触媒組成物の中に制限した量で白金を用いると、実際、このセリア-アルミナ触媒材料単独を用いた時に遭遇するSO₂からSO₃への望ましくない酸化に比較してその酸化が低くなる一方、それにも拘らず、そのディーゼル排気に含まれているCOおよびHC気体状成分の酸化がいくらか促進されることを見出し出した。低い充填量で白金を添加するとSO₂からSO₃への酸化が抑制されることは、白金は一般に酸化反応を助長する強力な触媒活性を有していることを考慮すると、非常に驚くべき発見である。如何なる特別な理論によっても範囲が限定されることを望むものではないが、そのセリアの上に白金が低充填量で存在していると、それがそのセリア上触媒部位のいくらかを占め、それによって、このセリアがSO₂からSO₃への酸化を助長する傾向が極端にならないのであろう。本触媒組成物にその触媒金属である白金を加えると、これは付加価値として、気相HCとCO汚染物質の酸化を触媒する働きをする。しかしながら、このような触媒金属は、全粒子排出量を低くする本セリア-アルミナ触媒材料が示す作用を補充する目的では必要とされない。この利用した白金量では粒子交換率に有意な影響が生じないことを示している本明細書の別のところで考察するデータによっ

て示されるように、この白金触媒金属が粒子量を制御する役割を果たしているのは明らかである。

本発明の触媒は担体または基質の形態、例えばモノリシック「ハニカム」構造（それ全体に伸びている気体流れ通路が多数備わっている体）などを取っていてもよく、その上に、高表面積のセリアとアルミナおよび任意に低充填量の白金を含んでいる混合物を含む触媒材料のコーティング物を取り付ける。以下に考察するように、このセリアおよびアルミナの種類のコーティング物を用いることも可能である。

担体（基質）

本発明で用いる担体は、その上に分散させる触媒組成物に関して比較的不活性である必要がある。好適な担体は、コージライト、 α -アルミナ、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、ゆうき石、アルミナ-シリカ-マグネシアまたはケイ酸ジルコニウムの如きセラミック材料か、或はステンレス鋼の如き耐火金属で出来ている。これらの担体は、好適には、時にはハニカムまたはモノリシック担体と呼ばれる種類のものであり、これらは、それを貫通して伸びておりそしてこの担体が有する両末端表面が連結している細い本質的に平行な気体流れ通路が多数備わっている単位筒状体を含んでいて、「フロースルー（flow-through）」型の担体を与えている。このようなモノリシック担体は、断面積1平方インチ当たり約700個以上に及ぶフローチャンネル（「セル」）を含んでいてもよいが、それよりもずっと少ない数も用いられ得る。例えば、この担体は、1平方インチ当たり約7から600、より通常には約200から400個のセル（「cells」）を有していてもよい。

この考察および以下に示す実施例はフロースルー型の担体基質に関する

コーティング物をその担体に取り付けるに先立って、このセリア粒子か或はセリアとアルミナ粒子の両方に適切な白金化合物を含浸させる。両方の場合共、この任意の白金金属を例えば可溶白金化合物の溶液としてそのセリア-アルミナ触媒材料に添加してもよく、ここで、この溶液は、そのセリアとアルミナ粒子（またはその担体に存在しているセリア-アルミナコーティング物）に含浸させる働きをしており、これをその後、乾燥させてその白金をその上に固定してもよい。固定は、焼成によるか、或は酸化水素を用いた処理によるか、或はこの金属を水に不溶な形態にする他の公知方法によって実施され得る。

一般に、セリアと活性化アルミナ粒子が入っているスラリーを、白金化合物溶液がそれに含浸されているか否かに拘らず、その担体基質の上に堆積させ、乾燥させた後、焼成を行うことによって、この触媒材料をその担体に接着させ、そして白金化合物を存在させる場合、この白金化合物を元素状金属か或はその酸化物に戻す。上に示した方法で用いるに適切な白金化合物には、本技術でよく知られているように、塩化カリウム白金、チオシアン酸アンモニウム白金、アミンで可溶化した水酸化白金およびクロロ白金酸などが含まれる。焼成を行っている間か或は少なくともこの触媒を用いる初期段階の間に、上記化合物（存在させる場合）を変化させて触媒活性を示す元素状白金金属またはその酸化物を生じさせる。

この触媒材料を薄コーティング物として例えば上に記述した如き適切な担体に塗布する場合、通常、これらの材料の比率を触媒単位体積当たりの材料重量として表す、と言うのは、この尺度は、異なる担体密度、気体流れ通路などによって与えられる異なる触媒組成物空隙サイズの存

るものであるが、ウォールフロー（wall-flow）担体（フィルター）も用いられ得る。ウォールフロー担体の構造は一般にフロースルー担体に類似しているが、この担体の1つの末端で各チャンネルを遮断しそしてチャンネルを交互に反対側末端表面で遮断する点で区別される。ウォールフロー担体基質およびその上に配置されている支持体コーティング物は多孔質である必要がある、と言うのは、その排気は、その担体の壁を貫通してこの担体構造物から出て行く必要があるからである。

触媒材料

このセリア-アルミナ触媒材料は、セリアとアルミナ粒子の水系スラリー形態で調製されてもよく、任意にこれらの粒子に白金触媒金属成分（これを用いるべき場合）を含浸させてもよい。次に、このスラリーをその担体に塗布し、乾燥させた後、焼成を行うことでその上に触媒材料コーティング物（「ウォッシュコート」）を生じさせる。典型的には、これらのセリアとアルミナ粒子を水および酢酸、硝酸または硫酸の如き酸性化剤と混合した後、ボールミルにかけることによって所望粒子サイズにする。

この任意の白金触媒金属成分は、それを用いる場合、それを好適にはそのセリア粒子の中にか或はセリアとアルミナ粒子の中に組み込む。このような場合、このセリア-アルミナは触媒として働くばかりでなく、その任意の白金触媒金属成分のための支持体としても働く。このような組み込みは、そのセリア-アルミナ触媒材料をウォッシュコートとして適切な担体の上にコートした後、このコートした担体に適切な白金化合物の溶液を含浸させ、続いて乾燥および焼成を行うことによって実施され得る。しかしながら、好適には、このセリア-アルミナ触媒材料のコ

在に適応しているからである。セリア-アルミナ触媒材料などの如き比較的多量な成分の量を表す目的で立方インチ当たりのグラム（「g/in³」）単位を用い、そして使用量が少ない材料、例えば白金金属などを表す目的で立方フィート当たりのグラム（「g/ft³」）単位を用いる。典型的なディーゼル排気用途では、本発明のセリア-アルミナ触媒材料は一般に、そのコートした担体基質1立方インチ当たり約0.25から約4.0グラム、好適には約0.25から約3.0グラムを構成していてもよく、任意に白金を約0から25、好適には約0から15g/ft³の量で含んでいてもよい。

特別な理論で範囲が限定されるのを望むものではないが、出願者らは、本発明に従うセリア-アルミナ触媒材料がディーゼルエンジン排気を処理する目的で用いられた時それが示す優れた性能を説明する下記の仮定を提示する。ディーゼル排気は、露点に近い、即ち凝縮して液体を生じるに近い気体または蒸気を有意な比率で含んでいると考えられ、それによって、その排気用パイプ内で得られる条件下で粒子のVOF部分にそれらが加わると考えられる。これらの「潜在的粒子」は、本セリア-アルミナ触媒材料内で凝縮し、ここでは、毛細管凝縮効果、即ち毛細管様作用によって油蒸気が液相に凝縮するのが容易になる公知現象により、それらの凝縮が増強される。この高い表面積のセリア-アルミナ触媒材料が小さい孔サイズを有していることで、このような毛細管凝縮作用がそのVOFに与えられると考えられる。一般に、このセリアとアルミナの表面積が高ければ高い程、それらの孔サイズが小さくなる。そのディーゼルエンジンにかかる仕事負荷が上昇している間にその排気温度が上昇するにつれて、その凝縮した炭化水素液（凝縮したVOF）がこのセ

リアーアルミナ触媒材料から脱離して蒸発し、この時点で、このセリアーアルミナ触媒材料（これは酸性部位を多数与えている）の触媒効果、その脱離して再気化した炭化水素（VOF）蒸気の分解および気相酸化、即ちその燃焼を増強すると考えられる。この凝縮物から再気化した蒸気の一部が燃焼を生じない場合でも、重VOF成分が分解して軽炭化水素を生じることで、その凝縮性物質の全重量が低くなり、その結果として、このディーゼルエンジンから出て来る金粒子がそれに伴って更に低下する。この後者に関して、このセリアーアルミナ触媒材料は、その排気が比較的冷えた段階の間に凝縮するか或は凝縮し得るVOFのためのトラップおよび貯蔵用媒体として働くと考えられ、そして比較的熱い段階の間にそれらが再気化してその分解したVOFのみが放出される。このセリアーアルミナ触媒材料が示す多孔質性質もまた、このウォッシュコート構造物全体に渡ってそのVOFが迅速に拡散するのを助長していると考えられ、それによって、比較的低い温度で気化が生じるのを容易にしていると共に、より高いエンジン負荷（従って上昇した排気ガス温度）サイクルの間にこの触媒温度が上昇した時点で、VOFの気化が生じるのを容易にしていると考えられる。老化に関するデータは、硫酸塩が存在していても本セリアーアルミナ触媒材料が粒子排出量を低くする能力に有意な悪影響が生じないことを示している。

一般に、このアルミナに通常の熱安定剤、例えばセリアの如き希土類金属酸化物などの如き他の材料を本発明の触媒組成物に添加することができる。高い表面積を有するセリアおよびアルミナがより低い触媒活性を示す低表面積形態に相変化するのを防ぐ熱安定化は本分野でよく知られているが、アルミナの熱安定化はディーゼル排気サービスには通常必

体積%が直径で12ミクロン以下の平均粒子直径サイズを有するようになるまで、これらの材料をボールミルにかけられる。長さが6インチで直径が6インチでありそして末端面積1平方インチ当たり400個の気体流れ通路（400 cps l）を有するコージライト製シリンダーが備わっている筒状型体を上記スラリーに浸漬し、この気体流れ通路から過剰スラリーを吹き飛ばした後、そのスラリーをコートした型体を110℃で乾燥させ続いて450℃の空气中で1時間焼成を行うことにより、アルミナがコートされている型体が得られる。

B. パートAで用いたのと同じ活性化アルミナを1050gと、BET表面積が164m²/gのアルミナ安定化セリアを900g用いて、セリアーアルミナ触媒材料を調製する。このセリア粒子に硝酸アルミニウムの如きアルミニウム化合物の溶液を含浸させた後、焼成を行って、金属として計算したアルミニウム重量と一緒のセリア全重量を基準にしてそのセリア内のアルミニウム含有量が1.35重量%のアルミニウムになるようにすることによって、このアルミニウム安定化セリアを入手する。恐らくは、このアルミニウムはアルミナとして存在している。アルミニウム安定化セリアを製造する上記方法の1つが、1981年12月22日に発行されたC. Z. Van他米国特許第4,714,694号（この開示は、上述したように、引用することによって本明細書に組み入れられる）の中に示されている。よく知られているように、セリアの如き高表面積の耐火酸化物は、高温条件およびディーゼル排気を処理する他の条件に長期間暴露されると表面積損失を受け、その結果として、触媒効率が低下する。

アルミニウムで安定化されているセリアは、安定化されていないセリ

アとされていない。上記熱安定剤、例えば安定剤金属の可溶性化合物が入っている溶液、例えばバルクなセリアを安定化させる場合硝酸アルミニウム溶液を、バルクなセリア（またはアルミナ）粒子に含浸させることによって、これらの熱安定剤をそのバルクなセリアの中か或はそのバルクな活性化アルミナの中に組み込んでよい。上記含浸を行った後、その含浸させたセリア粒子の乾燥および焼成を行うことによって、そこに含浸されている硝酸アルミニウムをアルミナに変化させる。

加うるに、本発明の触媒組成物は、他のベース金属助触媒などの如き他の触媒材料を含んでいてもよい。しかしながら、1つの態様において、本発明の触媒組成物は本質的に高表面積のセリアと高表面積のアルミナとのみから成っており、好適には、それに熱安定剤を含浸させるか否かに拘らずそして任意に限定された量の白金と一緒に、1.5:1から1:1.5の重量比で存在している。本発明の方法面に関しては、白金の代わりにパラジウムを用いることも意図している。

実施例およびデータ

その上に白金金属を分散させたセリアーアルミナ触媒材料のコーティング物の下に任意のアルミナアンダーコートを取り付けた、本発明の1つの態様に従う触媒組成物を以下の如く調製した。

実施例1

A. 名目上のBET表面積が150m²/gである活性化アルミナの1000gを、1000立方センチメートル（「cc」）の脱イオン水の中に水酢酸が50ccと商標NPOCO NXZの下で市販されている消泡剤が1cc入っているものと一緒にするによって、活性化アルミナのアンダーコートスラリーを調製する。これらの粒子の少なくとも90

よりもそのような熱劣化に抵抗力を示す。またよく知られているように、セリアの如き希土類金属酸化物の前駆体を同様にアルミナに含浸させると、通常、アルミナもまた熱安定化され得る。しかしながら、このアルミナの熱安定化は、ディーゼルエンジン排気を処理する時に遭遇する温度では通常必要とされていない。高い表面積を有するセリアと高い表面積を有するアルミナ粒子を別々のボールミルの中に入れる。白金を0.2894g、モノエタノールアミン（「MEA」）を適当量、水酢酸を97.5cc、商標NPOCO NXZの下で市販されている消泡剤を2.0cc、そして脱イオン水を約1950cc含んでいる、アミンで可溶性した水酸化白金溶液の適当量を用いる。上記材料を完全ブレンドするように製粉したアルミナが入っているボールミルの中に、その水の約半分とpHを少なくとも約7に調整するに充分な量のMEAを入れる。次に、上記白金溶液の半分を加えた後、約5分間ボールミル製粉を継続する。その後、上記水酢酸の約半分と消泡剤を加え、そしてこれらの粒子の少なくとも約90重量%が直径で約12ミクロン未満の粒子サイズを有するようになるまで製粉を継続する。混合すると共にセリア粒子が同じ粒子サイズになるようにボールミル製粉を行うことを含む同じ操作をそのアルミニウム安定化セリアに関して個別に繰り返すが、この場合、MEAは用いない。次に、これらのアルミナおよびセリアのスラリーを一緒にブレンドして、白金化合物が入っているアルミナとセリア粒子のスラリーを生じさせる。この実施例1のパートAで得られたアルミナがコートされている型体を、そのブレンドしたスラリーの中に浸漬し、この型体が有する気体流れ通路から過剰スラリーを吹き飛ばした後、そのコートされた型体を乾燥させ、そして450℃の空气中で焼成を行うこ

とにより、白金が約0.5 g/ft²の量でその上に分散しているセリアーアルミナ触媒材料のコーティングが施されている仕上げされた触媒が得られる。時にはウォッシュコートと呼ぶ触媒材料コーティング物は、その白金含有量を含めて、この触媒組成物1立方インチ当たり約1.95 gを構成しており、ここで、この触媒材料は、この触媒組成物1立方インチ当たり約1.00 gを構成しているアルミナアンダーコートの上に存在している。特に明記されていない限り、次の実施例における本発明に従う触媒サンプルは、このアンダーコートの上に存在しているトップコートと同じ種類および充填量のアルミナアンダーコートとセリアーアルミナ触媒材料を有している。

以下に示す表1または本出願における他の場所において、排気または試験ガスに含まれている成分の変換パーセント（表の中では「%C」として表す）に対する言及は、処理すべき排気または試験ガス内に最初存在している上記成分のパーセントを意味しており、これが変換されて他の種を生じる、例えばHC、COおよびV.O.F.が変換されてH₂Oおよび/またはCO₂を生じ、そしてSO₂が酸化されてSO₃を生じる。従って、排気がCOを10体積パーセント含んでおりそしてこの排気を処理する結果としてCOを6体積パーセント含んでいる出口ガスが生じるとしたならば、達成されたCOの変換率は40%である。以下に示す実施例または本出願中の他の場所における「空間速度」に対する言及は、標準的な温度および圧力条件下の排気または試験ガスを用いて計算した1時間毎の触媒1体積当たりの排気または試験ガスの体積として表す、触媒を通過して流れる排気または試験ガスの流量を意味している。

表例2

入り口ガス温度 (°C)	白金充填量 (g/ft ²)	%C SO ₂	%C HC	%C CO
275	0	8.0	0.0	0.0
275	0.5	0.0	2.4	30.5
275	1.0	6.1	0.0	74.6
275	2.0	18.0	10.0	99.0
275	5.0	30.6	20.2	99.5
350	0	8.0	0.0	5.9
350	0.5	4.0	9.8	68.3
350	1.0	17.6	31.7	97.9
350	2.0	21.6	87.8	100
350	5.0	30.0	83.1	100
425	0	12.0	2.6	10.3
425	0.5	11.8	31.6	84.3
425	1.0	26.5	66.6	96.4
425	2.0	33.3	90.5	100
425	5.0	48.0	91.9	100
500	0	20.0	9.3	9.3
500	0.5	12.0	47.4	84.8
500	1.0	28.8	80.5	98.5
500	2.0	35.3	83.1	99.5
500	5.0	62.0	88.0	100

「%C」は示した成分の変換パーセントを意味している。

一般的に実施例1の操作に従って1組のサンプル触媒を調製することにより、0.0、0.5、1.0、2.0および5.0 g/ft²の量の白金を含む種々の量で白金をその上に分散させる以外は同じである、本発明の教示に従うセリアーアルミナ触媒材料を含んでいる5種の組成物から成る1組が得られた。これらの触媒サンプルでは、この実施例2の触媒を製造する目的で実施例1と同様な長さが6インチで直径が6インチのコージライト担体から切り取った、直径が1.5インチで長さが3.0インチの寸法を有するコアを用いた。この得られる400 cpsiのコージライト製サンプルコアは、このセリアーアルミナ触媒材料の上に分散している指定充填量の白金金属に加えて、1.00 g/ft²の量で存在しているアルミナアンダーコートの上に存在しているセリアーアルミナ触媒材料を1.95 g/ft²の充填量で含んでいた。空気の中に水蒸気が10%入っている混合物を上記試験触媒に流すことによって、これらを500°Cで10時間老化させた。1組の試験において、これらの老化させた触媒の各々に試験ガスを50.000の空間速度およびそれぞれ275°C、350°C、425°Cおよび500°Cの入り口温度で供給させた。この試験ガスは、10%の水蒸気、10%の酸素、4.5%のCO₂、1000 ppmのNO、28.6 ppmのヘプタン、200 ppmのCOおよび50 ppmのSO₂を含んでいる組成物であり、その残りは窒素であった。全てのパーセントは体積パーセントであり、そして「ppm」は、体積で百万当たりの部を意味している。SO₂がSO₃に酸化される量を決定する測定を行った。これらの試験結果を以下の表1に示し、図1にプロットする。

表1のデータおよびそれに関する図1のプロットは、白金を全く含有させなかったセリアーアルミナ触媒材料は各場合とも試験した各温度レベルにおいて、白金を0.5 g/ft²の量で含んでいる以外は同じセリアーアルミナ触媒が示すよりもいくらか高い度で、SO₂をSO₃に変化させることを明らかに示している。この白金充填量を1.0 g/ft²に増大させると、各温度レベルにおいて、SO₂からSO₃への望まれない変換度合は、それが全く含まれていないかまたは0.5 g/ft²のみの量で含まれているものに比較して増大している。更に白金充填量を2および5 g/ft²に増加させると、予測される如く、SO₂の酸化が更に増大する。非常に驚くべきことは、図1および表1のデータに明らかに示されているように、白金を0.5 g/ft²の量でその上に分散させたセリアーアルミナ触媒材料は、白金金属をその上に全く含んでいないセリアーアルミナ触媒材料よりも、それが示すSO₂からSO₃への変換が小さかったことである。上に示したように、このセリアーの上に低い充填量で白金を存在させると、これは触媒部位（これらの部位はそうでない場合SO₂からSO₃への酸化を促進するに高い効果を示す）のいくらかを占め得ると考えられる。

図2は、種々の温度レベルで試験した時の試験ガス内の炭化水素が示す相当する変換を示している。表1のHCおよびCO変換データ、並びに表1のHC変換データをプロットした図2には、期待されるように、白金金属の含有量が上昇するにつれて同様にHCおよびCOの変換度も上昇する結果が示されている。本明細書の別のところで考察した如く、ディーゼルエンジンのデザインを成功裏に改良することができることから、米国政府の基準に合致するようにHCおよびCOの量を低くする目

的でディーゼル排気を触媒処理することは必要とされないであろう、と言うのは、この改良されたエンジンは、現在および差し迫った米国政府基準未滿にまでHCおよびCOの排出量を低く押さえるからである。しかしながら、少なくとも約1g/l¹を越えない充填量、好適には約0.1から0.8g/l¹、より好適には約0.5g/l¹の充填量で白金を含めることは、SO₂からSO₃への酸化量を低くすることに関して有益な効果を示すように見える。このように制限された量で白金を添加すると、SO₂の酸化が低くなり、それによって粒子排出量が改善されることが分かる。白金を添加するとまた、HCおよびCO排出量を更に低くすると言った有益な付加効果を得られる。

ある場合には、HCおよび/またはCO排出量を有意に低くすることが望まれているか或は必要であり、そしてそれを行うには、0.5g/l¹を有意に越える量で白金を添加すると付随的にSO₂の酸化が増大するが、15g/l¹以下、好適には5g/l¹以下、最も好適には2g/l¹以下の適度な量で白金を加えるのが望ましい可能性があることは理解されるであろう。

実施例3

一般的に実施例1に既述した操作に従って1組の試験触媒を調製することにより、各々がアルミナアンダーコートに1.0g/l¹の充填量で含んでおり、その上に、46.2重量%のアルミニウム安定化セリアと53.8重量%のアルミナの比率でセリアとアルミナを含んでいるセリア-アルミナ触媒材料で出来ているトップコート層をコートし、そしてその上に白金を0.5g/l¹の量で分散させたサンプルが3種得られた。このセリア-アルミナのトップコート層は1.96g/l¹

らSO₂への酸化レベルが最低(4.1%)であった。S-3触媒が示すCOおよびHCの変換は有意であったがより低く、そして望ましくないSO₂の酸化はS-3Ceよりも若干のみ高かった(4.6%)、しかしながら、これは、SO₂の酸化動向が低いという意味でS-3A1サンプル(8.0%)よりもずっと良好であった。このように表11は、この白金金属成分の全てか或は少なくとも一部をそのセリア-アルミナ触媒材料のセリア成分の上に分散させるのが望ましいことを示している。

実施例4

一般的に実施例1の操作に従って1組の触媒サンプルを調製することにより、1.0g/l¹の充填量でアルミナウォッシュコートが得られ、この上に金属酸化物トップコートをコートした。比較サンプルである比較1の場合、そのトップコートにセリアを含めず、そして比較サンプルである比較2のトップコートにはアルミナを含めず、そして本発明に従う第三サンプルS-3におけるトップコートには、セリアを46.2%とアルミナを53.8重量%含んでいるセリア-アルミナ触媒材料を含めた。これらのサンプルの各々に白金を0.5g/l¹の量で含め、そしてこの白金を含めて1立方インチ当たり約1.95gのトップコート充填量とした。全ての場合において、このセリアの表面積は164m²/gであり、そしてこのアルミナの表面積は150m²/gであった。実施例2に記述したのと同じ試験ガスを用い、275℃、350℃、425℃および500℃でこれらのサンプルを試験し、そして50.000の空間速度でHCおよびCOの変換およびSO₂からSO₃への酸化を測定した。これらの試験結果を表111に要約する。

n²の量で存在していた。このセリアの表面積は約164m²/gであり、そしてこのアルミナの表面積は約150m²/gであった。S-3Ceと表示する1つのサンプルでは、この触媒材料のセリア成分の上のみ白金を分散させ、S-3と表示する2番目のサンプルでは、このセリア-アルミナ触媒材料のセリアとアルミナ成分の上に等しい量で白金を分散させ、そしてS-3A1と表示する3番目のサンプルでは、このセリア-アルミナ触媒材料のアルミナ成分の上全体に白金を分散させた。その後、これらの3種の触媒サンプルを、350℃および90.000の空間速度におけるHC、COおよびSO₂の変換に関して試験した。その結果を以下の表11に示す。

表11

サンプル	%C [*] CO	%C [*] HC	%C [*] SO ₂
S-3Ce	80.2	37.5	4.1
S-3	49.3	7.55	4.6
S-3A1	94.9	56.5	8.0

*「%C」は示した成分の変換パーセントを意味している。

表11のデータは、その白金をアルミナの上に分散させた時(S-3A1)の方が、セリアの上に分散させた時(S-3Ce)よりも有効なHCおよびCOの酸化触媒であり、そしてその白金をセリアおよびアルミナ成分各々の上に等しく分散させたS-3サンプルよりも、上記に関してずっと有効であることを示している。全体的に、このS-3Ceサンプルを用いた時最良の結果が得られ、ここでは、所望のCOおよびHC変換がかなり高いレベルで達成されそしてまた望ましくないSO₂か

表111

入り口ガス温度 (℃)	サンプル番号	%C [*] SO ₂	%C [*] HC	%C [*] CO
275	比較例1	16.3	10.0	96.6
275	S-3	0.0	2.4	30.5
275	比較例2	10.2	0.0	9.4
350	比較例1	18.9	85.5	99.6
350	S-3	4.0	9.8	68.3
350	比較例2	12.2	6.6	63.1
425	比較例1	35.5	80.6	99.9
425	S-3	11.8	31.6	84.3
425	比較例2	22.4	18.2	70.4
500	比較例1	42.2	83.7	99.7
500	S-3	12.0	47.4	84.8
500	比較例2	32.0	31.6	61.0

表111のデータは、100%の量でアルミナを含んでおりセリアを全く含んでいないサンプル比較1に関する炭化水素(HC)変換が最大であり、100%の量でセリアを含んでおりアルミナを全く含んでいないサンプル比較2に関する炭化水素(HC)変換が最低であることを示している。本発明に従う触媒であるS-3は、中間的レベルのHC変換を与えた。COの変換に関しては、全ての温度レベルにおいて匹敵する結果が得られた。SO₂からSO₃への変換に関する表111の結果を図3の透視図プロットで示すが、これから、本発明の態様に従うS-3サンプルを用いた時得られるSO₂の変換割合は、試験した各温度レベル

において、100%がアルミナである変形（比較1）または100%がセリアである変形（比較2）のどちらかを用いた時得られる変換度合よりも低いことが容易に分かる。これらのデータは、本発明に従うセリア-アルミナ触媒材料を用いると、白金が0.5g/l¹の量で含まれているセリアが100%か或はアルミナが100%の触媒の両方に比較して、SO₂の酸化が低くなることを示している。

種々の耐火金属酸化物と触媒金属を含んでいる比較触媒組成物に対比させて本発明に従う触媒組成物を試験する目的で、1組の触媒組成物を調製した。診断用実験室反応槽およびディーゼルエンジンの両方を用いてこれらの触媒の試験を行った。用いた2種の試験エンジンは、190馬力の定格および5.9リットルの排気量を有するCummins 6BTエンジンと、325馬力の定格および10.3リットルの排気量を有するCaterpillar 3176エンジンであった。これらの2つのエンジンが示す運転特徴を、これらの触媒組成物サンプルを試験する目的で用いた運転サイクルを基準にして表IVに示す。

表IV

温度 (°C)	Caterpillar 3176 温度サイクル*	Cummins 6BT 温度サイクル*
100未満	0	0
100-200	0	62.6
200-300	57.3	35.7
300-400	30.9	0.7
400-500	11.8	0
最大温度 (°C) :	475	305

エンジン排気量はおよそ匹敵しているが、このCumminsエンジンを運転した時の方が揮発性有機成分（VOF）（これは、本発明のディーゼル酸化触媒で最も有効に処理される成分である）が豊富である。

実施例5

一般的に実施例1に記述した方法を用い、本発明の態様を構成しておりそして正確に実施例1に従って製造したサンプルS-3およびS-3Bと表示する2つの触媒を含む1組の触媒サンプルを調製したが、但し、サンプルS-3Bでは、触媒金属の結核として硝酸パラジウムを用いることで白金の代わりにパラジウムを用いた。サンプルS-3およびS-3Bの各々に、1.0g/l¹の充填量でアルミナアンダーコートを取り付け、そして1.95g/l¹の充填量でセリア-アルミナコーティング物のトップコートを取り付けた。以下に示すように変化させると共に、実施例1で用いた操作に匹敵する操作を用い、比較4、比較4M、比較4B、比較7、比較2、3、比較6および比較5と表示する1組の比較触媒を製造した。これらの比較触媒を、アルミナアンダーコートなしで製造したが、勿論、それらの個々の組成で示すように異なる耐火金属酸化物を用いて製造した。ニオブ-アルミナを含有させたサンプル（比較4、4M、4Bおよび7）では、そのコーティング物スラリーの中にしょう酸ニオブを溶解させることによってこのニオブが得られた。更に、比較2、3の発泡セリア-アルミナ（「FAA」）および他の比較サンプルのシリカはボールミルにかけないで、ドライジェットミルにかけた後、高速強力ミキサーを用いてそのコーティング段階の中に組み込んだ。サンプル比較6のパナジ-アセチンでは、触媒金属源として硝酸パラジウムが入っているスラリーの中にそれを混合した。

特表平7-501485 (10)

	g/HP-hr*	重量%	g/HP-hr*	重量%
粒子:				
VOF	0.036	21.6	0.066	33.4
硫酸塩	0.005	3.1	0.003	2.0
炭素/他*	0.127	75.3	0.103	59.6
全体	0.168	100.0	0.172	100.0

気相:

HC	0.123	--	0.300	--
CO	3.48	--	1.50	--
NO _x	5.06	--	4.34	--

* 触媒に向かう入り口排気がその示した温度範囲内にある時のサイクル時間のパーセント

* 「g/HP-hr」=排気中に放出される成分が示すブレーキ馬力一時当たりのグラム数

* 示した成分が与える全粒子の重量%

* この排気に含まれている測定VOFおよび硫酸塩成分と全排気粒子との差から、「炭素/他」の値を計算する。炭素/他には、これらの粒子が有する乾燥した固体炭素系含有物とその硫酸塩に結合した何らかの水が含まれる。何らかの測定誤差がこの「炭素/他」の値に影響を与えることになる。

表IVに示すように、Cumminsエンジンを運転した時の方がCaterpillarエンジンを運転した時よりも排気の温度が低く、そしてその全体の

比較2、3を除く各場合に用いるシリカは、その製造業者であるPQ CorporationがPQ-1022と表示している極めて高い多孔性を示すシリカであった。このPQ-1022シリカは、約10から300オングストロームの半径を有する孔で構成されている細孔容積を1.26cc/gの多孔率で有していると共に225m²/gの表面積を有している。このシリカが示す高い多孔率が、そのシリカ含有ウォッシュコートの充填量が比較的低いことの原因となっている。表Vの脚注cに記述するように、比較2、3サンプルではシリカゾルを用いた。触媒金属を指定充填量で含浸させた表Vに示す耐火金属酸化物または酸化物類のスラリーとして調製した後、直径が8インチで長さ6インチの寸法を有することで6.25リットルの触媒体積を与える400ccのNGK型筒状コーライトハニカム担体の上にコートすることによって、これらの触媒の各々（この一般的な組成を表Vに示す）を調製した。

表V

触媒サンプル	ウォッシュコート	金属	金属充填量 g/t*	老化時間(時) 24 100
S-3	セリア-アルミナ	Pt	0.5	X X
比較4	ニオブ-アルミナ	Pt	50.0	X X
比較4M	ニオブ-アルミナ	Pd-Pt	25-5	X X
S-3B	セリア-アルミナ	Pd	50.0	X X
比較4B	ニオブ-アルミナ	Pt	0.5	X
比較7	SnO ₂ -ニオブ-アルミナ	Pt	2.2	X
比較2、3	シリカ-FAA*	Pt	2.2	X
比較6	パナジ-アセチン	Pd	27	X X

* このニオブ-アルミナサンプル触媒（比較4、4Mおよび4B）に

は、10重量%のニオブと90重量%のシリカで構成されているウォッシュコートが施されており、その全ウォッシュコート充填量は0.8g/1n²であった。

・このMnO-ニオブ-シリカサンプル触媒(比較7)には、90重量%のシリカと4重量%のニオブと6重量%のMnOで構成されているウォッシュコートが施されており、その全ウォッシュコート充填量は0.6g/1n²であった。

・このシリカ発泡-アルミナサンプル触媒(比較2, 3)には、10重量%のシリカゾル結合剤と90重量%の発泡-アルミナ(「FAA」)で構成されているウォッシュコートが施されており、その全ウォッシュコート充填量は0.6g/1n²であった。この-アルミナは、約10から300オングストロームの半径を有する孔で構成されている細孔容積を0.0439cc/gの多孔率で有していると共に20.3m²/gの表面積を有している。

・「FAA」=発泡-アルミナ。

・このバナジウム-チタニアサンプル触媒(比較6)には、4重量%のバナジウムと96重量%のチタニアで構成されているウォッシュコートが施されており、その全ウォッシュコート充填量は1.8g/1n²であった。

U.S. Transient Cycle(通常そして時には以後「政府試験操作」または「FTP」と呼ぶ)を用い、Cummins 6BTエンジンに関して、8つのサンプル触媒全ての評価を行った。U.S. Transient Cycleの記述は、Code of Federal Regulations, Title 40, Chapter 1, Subpart Nのバラ

グラフ86:1310-88および88:1312-88、付録I(f)(2)の中に挙げられている。エンジン排気量に対する触媒体積比は1.06であった。初期活性(24時間老化後)に関してこれらの触媒を評価した後、示した5つのサンプルに関して100時間老化させ、そして更に評価を行った。全ての触媒を、400馬力の定格と14.0リットルの排気量を有する1986 Cummins NTCディーゼルエンジンに取り付けて老化させた。用いた老化サイクルでは、15分サイクルを与えるようにそのエンジン負荷を調節しながら、各々が6.25リットルの体積を有する3つの触媒を通して同時に平行してそのエンジン排気を流し、その間に、この排気は下記の時間に渡り下記の入り口温度を達成した。

この時間の14%の間330-400℃、

この時間の22%の間400-500℃、

この時間の50%の間500-550℃、そして

この時間の14%の間550-565℃。

これらのS-3およびS-3Bサンプルは各々アルミニウム安定化セリアを46.2重量%そしてアルミナを53.8重量%含んでいる。

Cummins 6BTエンジンを用いて政府試験操作下で試験した初期(24時間老化)触媒サンプルの結果を表VIに示し、ここでは、記録した排気排出量の全てをブレーキ馬力-時間当たりのグラムで表す。「炭素+他」(これは差から計算する)を除き、全ての排出量は測定値である。その測定した値は、日から日への変化を考慮する目的で2日間に渡って実施した政府試験操作下で行った4つの異なる実験の平均である。表VIにまた、平均で24回の実験に渡って触媒処理なしに実施したディーゼル排気の基本値も示す。この触媒処理なしで実施した実験と種々の

触媒サンプルを用いて実施した実験の間の差を用いて、その排気成分各々の交換パーセントを計算した。この交換パーセントは、これらの触媒サンプルを用いることで無害な成分に交換された、その未処理排気内に含まれている排出量のパーセントである。「全粒子状物」を示す目的で省略形「TPM」を用いる。

表VI

触媒 サンプル	HC	CO	NO _x	TPM	VOF	硫酸塩	炭素+他
なし-未処理エンジン排気							
グラム*	0.269	1.5	4.34	0.172	0.0611	0.0034	0.108
S-3							
グラム*	0.188	1.11	4.2	0.118	0.0256	0.0016	0.0908
%C*	37.4	26	0.96	31.7	58.1	53.1	15.9
比較4							
グラム	0.198	1.28	4.22	0.123	0.0272	0.0022	0.0936
%C	34.1	14.9	2.7	28.8	55.4	37	13.3
比較4M							
グラム	0.213	1.34	4.22	0.123	0.0302	0.0025	0.0803
%C	29.1	11	2.8	28.8	50.6	28.2	16.4
S-3B							
グラム	0.155	1.31	4.31	0.118	0.0258	0.0025	0.0897
%C	48.3	13	0.73	31.7	57.7	26	16.9
比較4B							
グラム	0.208	1.17	4.27	0.128	0.0359	0.0033	0.0888
%C	30.7	22.2	1.5	25.9	41.2	4.8	17.8

比較7

グラム	0.198	1.09	4.31	0.135	0.0378	0.0028	0.0944
%C	34.1	27.2	0.79	21.5	38.1	17.2	12.6

比較2, 3

グラム	0.185	1.09	4.34	0.135	0.0306	0.0049	0.0995
%C	38.2	27.5	0.1	21.5	38.1	-43.6	7.9

比較6

グラム	0.135	1.61	4.35	0.118	0.0255	0.003	0.0895
%C	54.9	-0.3	-0.25	31.7	58.3	11.4	17.1

* ブレーキ馬力-時間当たりのグラム数

* 「%C」は、示した成分の交換パーセントを意味している。%Cが負であることは、その処理した排気がその未処理排気以上の量でその成分を含んでいることを意味している。

表VIに挙げた結果は、VOF交換および全粒子交換に関して、S-3、S-3Bおよび比較6触媒を用いた時最良の結果が得られ、比較4サンプルが次に良好な結果を与えていたことを示している。硫酸塩排出量に関しては、比較2, 3サンプルがその未処理排気のそれよりも大きい硫酸塩排出量を示していたが、試験したその他の全てのサンプルが示す硫酸塩量は、その未処理排気に比較して少なくとも若干少なくなっていた。このような確認は、そのCummins 6BTエンジンの温度が比較的低いことと一致している。気相排出量(HC、COおよびNO_x)に関しては比較6、S-3Bおよび比較5が最良のHC減少を示している一方、比較2, 3、比較7およびS-3が最良のCO交換率を与えた。ディー

セル排気環境は比較的酸素が豊富であることで予測されるように、N₂O₂排出量に対する触媒効果はほとんど見られなかった。

実施例6

表Vに示すように、試験した触媒の5つを、次に、全体で100時間老化させた後、Cummins 6BTエンジンを用いた再評価を行った。100時間老化させたサンプルの評価結果を表VIIに要約する。

表VII

触媒 サンプル	HC	CO	NO _x	TPM	VOF	硫酸塩	炭素+他
なし-未処理エンジン排気							
グラム*	0.305	1.65	4.46	0.179	0.0675	0.0039	0.108
S-3							
グラム*	0.188	1.27	4.31	0.123	0.0284	0.0018	0.0928
%C*	38.4	17.9	3.3	31.3	57.9	53.8	14.1
比較4							
グラム	0.218	1.47	4.37	0.128	0.0327	0.0023	0.093
%C	28.5	4.9	1.9	28.5	61.6	41	13.9
比較4M							
グラム	0.238	1.49	4.37	0.13	0.0349	0.0031	0.092
%C	22	3.6	1.9	27.4	48.3	20.5	14.8
S-3B							
グラム	0.175	1.27	4.38	0.12	0.0282	0.0022	0.0898
%C	42.6	17.9	1.7	33	58.2	43.6	17
比較6							
グラム	0.22	1.69	4.42	0.14	0.0308	0.0042	0.105

1 基質を含めた。このセリアーアルミナ触媒材料はアルミナ安定化セリアを46、2重量%として活性化アルミナを53、8重量%含んでいた。各触媒には1.00g/l¹の量でアルミナアンダーコートが施されており、その上にこのセリアーアルミナ触媒材料をコートした。S-3、5Ptと表示する1つのサンプルの上には0.5g/l¹の量で白金を分散させ、S-3、20Ptと表示する別のサンプルの上には2.0g/l¹の量で白金を分散させ、そしてS-3Pdと表示する3番目のサンプルの上には5.0g/l¹の量でパラジウムを分散させた。各触媒を、エンジン排気量に対する触媒体積比が0.78になるように政府試験操作下で試験して、8リットルの排気量を有するCummins Cシリーズ250 HPディーゼルエンジンが発生する排気を処理した。このサンプル触媒が示す効果を、実施例6のそれと同様な様式で試験し、そして金粒子(TPM)および気相HCとCOの変換に関する結果を表VIIIに挙げる。

表VIII

サンプル	%C* TPM	%C* HC	%C* CO
S-3.5Pt	47	28	7.5
S-3.20Pt	48	69	74
S-3Pd	48	52	35

*「%C」は、示した成分の変換パーセントを意味している。

表VIIIのデータは、全粒子の変換パーセントに関してこれらのサンプルの3種全てがほとんど同じであるが、触媒金属の充填量を大きくすると、気体状HCおよびCOの変換パーセントに劇的な差が生じるこ

%C 27.9 -9.3 0.8 21.8 54.4 -7.7 2.8

* ブレーキ馬力一時当たりのグラム数

*「%C」は、示した成分の変換パーセントを意味している。%Cが負であることは、その処理した排気がその未処理排気以上の量でその成分を含んでいることを意味している。

表VIIは、全粒子排出量およびVOF変換の両方に関してS-3とS-3B触媒が最良の結果を与えていたことを示している。HC減少に関しては、S-3Bが最良の性能を示していたが、S-3触媒が最も安定であることが確認され、その結果として、100時間老化させた後のS-3触媒を用いた時達成される結果は、實際上、24時間老化させたS-3サンプルを用いた時達成される結果よりも良好であった。このS-3B触媒に関しては、初期(24時間老化)触媒に比較して100時間老化触媒の方が改良されたCO変換を表していた。比較6サンプルを24時間老化させたものは本質的に全くCOを除去せず、そして100時間老化させたものは正味COを作り出すようになることを特記する。表VIIおよびVIIIの結果は明らかに、本発明の触媒組成物であるS-3およびS-3Bが最良の全体的排出量調節を示すと共に100時間の老化で明らかのように最良の耐久性を与えていた。

実施例7

本発明に従う触媒が示す性能に対する異なる触媒金属充填量の効果を比較する目的で、実施例1の操作に従って、本発明に従うサンプル触媒を3種製造した。従って、各触媒に、本発明のセリアーアルミナ触媒材料を1.95g/l¹の量で含んでいるコージライト製400cps

とを示している。このような結果は実施例6および表VIIのデータに一致しており、これは、S-3が含んでいる白金は0.5g/l¹のみであるがS-3Bが含んでいるパラジウムは5.0g/l¹であるにも拘らず、全粒子量の低下に関してS-3とS-3Bが示す結果は本質的に類似していることを示している。白金触媒を別のものよりも100倍多い量で含有させてもそれらの触媒の間に全粒子量減少に対する顕著な影響がないことは、全粒子量減少に関する限り、これはその触媒金属の存在と無関係であることを強力に示唆していると共に、このセリアーアルミナ触媒材料が示す効果によって粒子量が減少することを強力に示唆している。

実施例8

全粒子量減少に関してこのセリアーアルミナ触媒材料が示す触媒活性に関する限りこの白金金属充填量は無関係であることを更に示す目的で、1組の触媒金属粉末サンプルを調製した。400cpsのNGKコージライト基質の上に本セリアーアルミナウォッシュコート材料をコートしたとして、0から5.0g/l¹に相当する白金量の範囲で白金金属を種々の量で含有させた実施例7のセリアーアルミナウォッシュコート材料を用いて上記を行った。その得られる1組の粉末の各々を、10重量%のディーゼルエンジン潤滑油(Cummins SAE-15W Premium Blue Diesel Engine Lube Oil)と混合した後、熱重量分析と示差熱分析(TGA/DTA)を同時に行うことによって、この混合物のサンプルを潤滑油の燃焼に関して評価した。未燃焼のディーゼルエンジン潤滑油は、有意な割合で、ディーゼル排気粒子排出物に含まれている揮発性有機成分(VOF)を構成しており、そしてこの潤滑油の触媒燃焼においてそ

のセリアーアルミナ触媒材料が示す効果は、VOFの触媒酸化においてこのセリアーアルミナ触媒材料が示す効果、従って粒子排気量減少の良好な指示であることを特記する。熱重量分析により、そのサンプルを加熱する温度の関数としてサンプルの重量上昇または損失を測定する（このサンプルが受ける化学反応を示している）。示差熱分析では、サンプルが吸収するエネルギー（熱）量（このサンプルが吸熱反応を受けたことを示している）またはサンプルが放出するエネルギー（熱）量（このサンプルが発熱反応を受けたことを示している）を、このサンプルを加熱する温度の関数として測定する。図4は、周囲温度から600℃の範囲の温度管理下で触媒材料粉末と潤滑油との混合物を加熱してそのTGA/DTAデータを記録することによって得られる結果のプロットである。このTGAで測定された重量変化に関してそのDTAピーク面積を補正し、その結果として、その得られる結果がその燃焼した潤滑油の量に比例する、即ちその試験したセリアーアルミナ触媒材料（これらは、その白金金属充填量が異なる以外は同じである）が示す効果に比例するようにした。その得られる結果を図4にプロットし、ここでは、そのデータ点におけるいくつかの実験的散乱を除き、その傾向変動線は、潤滑油の燃焼に関する限りこの触媒材料に含まれている白金含有量の影響が本質的にないことを示している。従って、400ccの容器上に白金を増分的に5g/lに相当する量以下の量で含有させたものと、白金を全く含有させなかったセリアーアルミナ触媒材料とは、達成された燃焼比率はほぼ同じであった。

実施例8A

量を変化させて白金をその上に分散させた、シリカを基とする耐火金

属酸化物粉末およびシリカ-ニオブを基とする耐火金属酸化物粉末に関して相当する試験を実施した。これらの試験結果は、本発明のセリアーアルミナ触媒材料は、DTAで測定して改良された潤滑油燃焼性能を与えており、従って含蓄的にディーゼルエンジン排気内のVOFを触媒的に酸化させるに改良された性能を与えることを示していた。

実施例9

Caterpillar 3176エンジンの排気に関してS-3および比較4触媒サンプルを試験した。前に示したように、このエンジンの運転では、Cummins 6BTエンジンよりもかなり高い温度の排気が生じる。この大型のエンジンを用いて同じ大きさの試験触媒（9インチx6インチであり、6.25リットルの触媒体積を与える）を試験したが、その得られるエンジン排気量に対する触媒体積は0.607であった。最低温度を約300℃にしそして最大温度を約530℃にする以外は実施例5に記述したのと同様な老化サイクルで、S-3および比較4触媒サンプルを50時間老化させた。

政府試験操作に従って温機起動運転を6回行った平均として、この試験結果を表IXに示す。

表IX

触媒 サンプル	HC	CO	NO _x	TPM	VOF	硫酸塩	炭素+他
なし-未知理エンジン排気							
グラム*	0.123	3.48	5.06	0.168	0.0363	0.0052	0.1265
S-3							
グラム*	0.1566	2.5	4.95	0.138	0.0213	0.0039	0.1128
%C*	54	28.2	2.2	17.9	41.3	25	10.8

比較4

グラム	0.0833	1.78	5.02	0.177	0.017	0.0217	0.1383
%C	32.3	20.7	0.8	-5.4	53.2	-317	-0.3

* プレーキ馬力一時当たりのグラム数

* 「%C」は、示した成分の変換パーセントを意味している。%Cが負であることは、その処理した排気がその未知理排気以上の量でその成分を含んでいることを意味している。

表IXに要約した結果において、S-3触媒は全粒子排出量を17.9%低くすると共にVOFを41.3%低くしている一方、比較4サンプルは53.2%の高いVOF減少を与えてはいるが全粒子排気量の増大をもたらすことを示している、と言うのは、これが示す硫酸塩は非常に高く、その結果として、未燃焼排気内に排出される硫酸塩量よりも317%高い硫酸塩排出量をもたらしているからである。この比較4サンプルがこのCaterpillar 3176エンジンの高温排気環境下で硫酸塩を多量に生じる傾向は、S-3触媒が硫酸塩排出量を25%低くし、従って全粒子量の全体的低下をもたらす効力とは極めて対照的である。このS-3触媒をそのCummins 6BTエンジンで用いた時よりもCaterpillar 3176エンジンで用いた時の方が全粒子およびVOF除去レベルが低いのは、このCaterpillarエンジン試験で通過するエンジンサイズに比較してその触媒体積が小さいことと、このCaterpillarエンジンの排気内に含まれている、この触媒で最も強く処理される成分であるVOF濃度がそのCumminsエンジンの排気内に存在しているよりも約40%低いことに起因している。

実施例10

SO₂からSO₃への変換、従って触媒が硫酸塩を生じさせることに關する影響を比較する目的で3種の比較サンプル（これらの1つ（比較1）と表示する）は商業的に入手可能なディーゼル排気用触媒であり、そして各々が高充填量で白金族金属を含んでいる」と、本発明の触媒を構成している4番目のサンプルとを比較した。3種のサンプルである比較1、比較2およびS-3を一般的に実施例1の操作に従って調製すること、直径が1.5インチで長さが3インチの寸法を有する400ccのコーリライト製コアが備わっている筒状担体にコートした。空気の中に蒸気が10%入っている混合物に各サンプルを通すことによって、これらのサンプルを500℃で10時間老化させた。比較サンプルである比較1では活性化アルミナ担体の上に白金を50g/lの量で配置し、そして比較サンプル比較2には白金族金属を50g/lの充填量で含有させたが、ここでは、白金とロジウムを5:1重量比で含んでいる白金族金属を、アルミナを53.8重量%およびアルミニウム安定化セリアを46.2重量%含んでいるセリアーアルミナ触媒材料の上に位置させた。本発明の1つの態様に従うS-3サンプルには、アルミニウム安定化セリアを46.2重量%とアルミナを53.8重量%含んでいるセリアーアルミナ触媒材料の上に白金を0.5g/lの量で分散させたが、ここでは、その白金金属の半分をそのアルミニウム安定化セリアの上に分散させ、そしてその白金金属の半分をそのアルミナの上に分散させた。そのディーゼル排気用途の市販触媒を分析した結果、これは、平方インチ当たり400個のセルが備わっているハニカム型担体の上に触媒材料が分散されていることが確認された。この市販触媒

は、主にチタニアとバナジウムとアルミナで出来ている支持体の上に分散している白金を約50g/lの量で含んでいた。この市販触媒から長さが2.5インチで直径が1.5インチのコアを切り取って、この比較触媒コアを比較11と表示した。これらの4種の触媒サンプルを275℃、350℃、425℃および500℃の温度において50,000および90,000の空間速度で試験した。(この実施例10および以下に示す実施例11では、触媒体積の若干の差を補うことの必要に応じて、試験する各サンプルを同じ空間速度で評価するようにその反応ガスの流量を調節した。)この評価を行っている間各サンプルをその示した温度に10分間保持した。この実験室診断装置で用いた試験ガスは、蒸気を10%、酸素を10%、CO₂を4.5%、NOを1000ppm、ヘプタンを28.57ppm(200ppmのC₇炭化水素に相当)、COを28.6ppm、SO₂を50ppm含んでおり、その残りは窒素であった。(これらのパーセントは体積パーセントであり、そして「ppm」は体積で100万当たりの部を意味している)。これらの評価結果を表Xに示す。

表X

触媒サンプル/ 入り口温度	示した空間速度における変換パーセント					
	50,000SV			90,000SV		
	CO	HC	SO ₂	CO	HC	SO ₂
比較1						
275℃	99.5	68.6	66.9	94.9	52.4	29.4
350℃	99.5	83.0	76.9	96.5	70.5	58.5
425℃	100	87.4	94.3	--	--	--

ウムのコストは白金のコストに比較しても非常に高いことから、あまりにも高価であると言った経済的欠点を有している。比較サンプルである比較1および比較2の両方共、高いHCおよびCO変換率を示している。本発明の触媒に使うサンプルであるS-3は、比較1および比較2の両方に比較して大きくSO₂変換率が低く、低温管理下では実際上全くSO₂変換が生じておらず、そして高温管理でさえもSO₂変換率が比較的低い。特に高温管理下では、触媒S-3は気体状HCおよびCOの変換に関していくらかの活性を示しており、ここでは、良好なCO活性と中間的なHC活性が見られる。このように表Xのデータは明らかに、本発明のセリア-アルミナ触媒材料の上に低充填量で白金を用いると優れたSO₂酸化制御が得られ、その結果として、ディーゼルエンジン排気内の全粒子排出量の良好な制御が得られることを示している。この診断試験は実際のエンジン性能に比較して非常に厳しい硫酸塩酸化試験であることを特徴する。実験の結果、与えられた触媒は、硫酸塩の酸化に関して、実際のディーゼルエンジン排気を処理する時の方がこの診断エンジン試験よりも良好な性能を示すことが示された。

比較触媒サンプル比較11は、サンプルS-3のそれに匹敵する様式でSO₂酸化を抑制するように見えるが、それは350℃および425℃の温度までである。425℃以上の温度においてこの比較11サンプルが示すSO₂酸化は、S-3触媒サンプルに比較して大きく増大している。従って、本発明の触媒サンプルは、0.5g/l³の白金充填量の時でさえ、より高い温度管理におけるSO₂酸化に関して、比較11の市販触媒よりも有意に良好であることは明らかである。比較サンプルである比較1、比較2および比較11は全て白金を高充填量で含んで

500℃	100	89.0	82.2	--	--	--
比較2						
275℃	100	52.5	--	98.5	47.6	8.0
350℃	99.0	77.5	11.8	96.9	61.7	9.8
425℃	99.0	84.2	31.4	96.0	74.4	23.6
500℃	98.1	90.7	47.1	95.5	73.2	37.3
比較11						
275℃	97.1	16.7	0.0	84.7	4.8	2.0
350℃	99.0	54.5	2.0	93.0	41.0	2.0
425℃	99.5	75.0	23.6	97.0	63.2	15.7
500℃	99.5	85.9	54.9	97.4	73.2	38.0
S-3						
275℃	30.5	2.4	0.0	10.9	0.0	0.0
350℃	68.3	9.8	4.0	52.4	9.5	0.0
425℃	84.3	31.6	11.8	59.5	24.3	3.9
500℃	84.4	47.4	12.0	60.0	28.6	4.1

表Xのデータにおいて、比較サンプルである比較1および比較2が示すSO₂からSO₃への変換は、最低試験温度である275℃および90,000の高空間速度でさえも非常に高く、従って硫酸塩が多量に生じることを示している。比較サンプル比較2が硫酸塩を生じさせる量は比較1よりも低い(しかしながら、以下に考察する触媒S-3よりも有意に高い)が、これは主に、白金が示すSO₂酸化活性に対してロジウムが示す改質効果によるものであると考えられる。比較2触媒は、このロジ

ウム、その結果として、白金量が0.5g/l³であるS-3触媒サンプルよりも高いHCおよびCO変換率を示す。しかしながら、本明細書の別の所で指摘したように、HCおよびCO排出量は、一般に、エンジンのデザインによって満足される程度調節されることで、本技術が克服しようとして探求している問題は、全粒子排出量を制御することであり、これは、上述したように、部分的には硫酸塩を生じさせることに関数である。本発明の触媒は、白金と一緒に用いないか或は非常に低い充填量で白金を用いると、それらは予想外に良好なVOF酸化活性を示すと共に低い硫酸塩生成を示すことから、全粒子排出量を低下させるに優れた活性を示す。更に、本発明の教示に従うと白金金属充填量がゼロになるか或は劇的に低くなることは明らかな経済的利点である。

実施例11

本発明の触媒に使う触媒サンプルを調製してサンプルS-3Pと表示した。触媒サンプルS-3Pは、これに白金を2.0g/l³の充填量で含有させる以外は実施例10の触媒サンプルS-3と同じである。このS-3P触媒サンプルの長さは3.0インチでありそして直径は1.5インチであった。実施例10に記述したのと同様な様式で、275℃、350℃、425℃および500℃の温度において50,000および90,000の空間速度で、触媒S-3Pに試験ガスを通すことによってその試験を行った。この試験結果を表X1に示す。

特表平7-501485 (15)

表X I

触媒サンプル／	示した空間速度における交換パーセント					
入り口温度	50, 000 SV			90, 000 SV		
	CO	HC	SO ₂	CO	HC	SO ₂
S-3 P						
275℃	99.0	10.0	16.0	88.5	2.6	2.0
350℃	100	87.8	21.6	98.0	74.1	5.9
425℃	100	90.5	33.3	98.5	82.7	18.2
500℃	99.5	83.1	35.3	98.1	73.3	31.4

表X Iには、期待されたように、このS-3 P触媒は、このS-3 Pが含んでいる白金量(2.0 g/l)の1/4である0.5 g/lの量で白金を含んでいる実施例10のS-3触媒と比較して、全ての温度レベルおよび空間速度でより高いSO₂酸化を要することが示されている。しかしながら、このS-3 Pサンプルはまた高いHCおよびCO交換率を要しており、このことは、従来技術の触媒と比較して低いレベルに白金充填量を保っているが白金充填量を中程度まで上げると、より高いHCおよびCO交換率が得られるが、追加的に硫酸塩を生じさせることから、粒子排気量がいくらか増大すると言った犠牲がもたらされる可能性がある。しかしながら、特定の環境下では、白金充填量を中程度に上昇させることによって、本発明の触媒を用いて達成され得るHCおよびCO交換率を高くすることも望ましい可能性がある。

実施例12

本発明の触媒組成物におけるセリアの効果を経験する目的で、この触

媒安定化セリア(164 m²/gのBET表面積)を46.2重量%そしてアルミナ(150 m²/gのBET表面積)を53.8重量%含んでいるセリア-アルミナ触媒材料を1.95 g/lの量で含有させると共に、その上に分散している白金を0.5 g/lの量で含有させた。S-3 SCと表示するこの触媒を実施例10と同様な様式で老化させた後、試験し、その結果を表X I I Iに示す。このサンプルが示す性能は、気相反応に関してS-3(実施例10、表X)のそれと本質的に同じであることが分かり、これは、硫酸塩生成を低くするか或はHCおよびCOを酸化させるに関してアルミナ-アンダーコートが存在は必須でないことを示している。

表X I I I

触媒サンプル／	示した空間速度における交換パーセント					
入り口温度	50, 000 SV			90, 000 SV		
	CO	HC	SO ₂	CO	HC	SO ₂
S-3 SC						
275℃	25.4	0.0	2.0	31.0	0.0	0.0
350℃	71.9	11.9	5.9	62.5	15.8	4.1
425℃	85.6	28.9	8.8	78.7	29.3	5.9
500℃	86.3	48.7	20.4	76.1	42.5	10.7

実施例14

A. 一般的に実施例1の操作に従って触媒を調製することで、0.0、0.5および2.0 g/lの白金量を含む量で白金をその上に分散させた以外は同じである、本発明に従うセリア-アルミナ触媒材料

媒材料のセリア成分を排除する以外は一般的に実施例1の操作に従って、比較サンプルである、実施例4の比較1を調製した。従って、その得られる触媒は、その上に位置している白金を0.5 g/lの量で有する活性化アルミナウォッシュコートを含んでいた。比較3 Cと表示するこのサンプルに実施例10および11と同じ試験を受けさせ、そしてその結果を表X I Iに要約するが、これには、この触媒を用いた時のSO₂交換は、特に低温において、S-3触媒よりも有意に高いことが示されている。より高いHCおよびCO交換率もまた達成された。このデータは明らかに、このセリアはその白金が示す酸化作用を改質する重要な役割を果たしていることを示している。

表X I I

触媒サンプル／	示した空間速度における交換パーセント					
入り口温度	50, 000 SV			90, 000 SV		
	CO	HC	SO ₂	CO	HC	SO ₂
比較3 C						
275℃	95.6	10.0	16.3	85.4	4.9	4.6
350℃	99.6	86.5	18.9	95.0	57.4	12.6
425℃	99.9	90.5	35.5	98.1	74.0	33.7
500℃	99.7	83.7	42.2	98.3	74.0	33.7

実施例13

アルミナ-アンダーコートを全く用いない以外は実施例1の教示に一般に従って、本発明に従う触媒を調製した。従って、このサンプルには、アルミナ-アンダーコートなしにその担体上に直接位置しているアルミニ

ウムが覆っている3種の組成物から成る1組が得られた。1.0 g/in³の充填量で1-アルミナ-アンダーコートが覆っている各触媒の上に、1-アルミナを1.05 g/in³の量で含んでいると共にアルミナ-安定化セリア(そこに分散しているバルクなセリアおよびアルミナと一緒にした重量を基準にして2.5重量%のAl₂O₃)を0.90 g/in³の量で含んでいるトップコート層をコートした。これらの触媒を、直径が9インチで長さが6インチの400 cpsiコーザイト製造質の上にコートした。これらの得られるサンプルをS-4(0.0 g/lの白金、24時間老化)、S-5(0.5 g/lの白金、26時間老化)およびS-6(2.0 g/lの白金、24時間老化)と表示した。

B. European 13 Mode Test Procedure (ECE R.49 Thirteen Mode Cycle)のモード2、6および8における各20分間を伴う老化サイクルを用いて、上記3種の触媒サンプルを評価に先立って条件付けした。この試験操作は、Georgio M. 他が1988年2月29日から3月4日にInternational Congress and Exposition, Detroit, Michiganで公開したSociety of Automotive Engineers Publication, SAE Paper #880715の中に挙げられている。このSAE公開の開示は引用することによって本明細書に組み入れられる。表X Vおよび図5-8のデータを生じさせる試験に先立って、排気量が5.9リットルであり定格が190馬力であるCummins 6B7ターボチャージディーゼルエンジンを用いて、以下に示すようにこれらの3種の触媒サンプルを24または25時間老化させた。老化および試験の両方を行う目的で、上述したEuropean 13 Mode Test Cycle Procedureから選択した試験モードを用い、一定した状態の条件下で、

このエンジンを低硫黄燃料（0.05重量%の硫黄）で運転した。

平均（5つの実験）触媒入り口温度と基本線となる排出量（未処理エンジン排気の）と共にこれらの試験モードに関するエンジン状態を表XIVに示す。

表XIV

排気量が5.9リットルのCummins 6BT 190 HPターボチャージディーゼルエンジン、一定状態の触媒試験に関する状態

エンジン状態			
試験モード番号	rpm	負荷 (%)	平均触媒入り口温度 (°C)
8	2515	100	571±2
10	2515	50	338±4
6	1609	100	549±5
4	1609	50	400±4
2	1560	10	214±3
1	803	Low	128±16

表XIV (続き)

排気量が5.9リットルのCummins 6BT 190 HPターボチャージディーゼルエンジン、一定状態の触媒試験に関する状態

基本線排出量-未処理排気					
試験モード番号	平均排出量 (g/bhp-hr)				
	TPM	SOF	HC	CO	
8	0.097	0.010	0.122	0.46	
10	0.151	0.047	0.212	0.68	

(2.0)	2	215	61	61	39	8
	10	341	53	31	74	86
	4	397	61	22	82	87
	6	554	89	-60	78	85
	8	572	79	-200	71	70

表XVのデータには、温度の関数としてのSOF除去性能において3種の触媒全てが匹敵しており、白金を全く含まない触媒（S-4）も白金を含んでいる触媒（S-5およびS-6）と同様な性能を要することが示されている。

表XVおよび図5-8を参照して、これらの3種の触媒が示す、入り口温度関数としてのSOF除去性能の比較が図5の中に見える。分かるであろうように、3種のサンプルは全て約120から575°Cの温度範囲に渡って匹敵しており、白金を全く含有せなかったサンプル（S-4）はその白金含有サンプルS-5およびS-6と同等か或はそれより良好な性能を示している。

図6の中で比較を行うこれらの3種触媒が示す全粒子（TPM）除去レベルにはまた、そのSOF除去性能が反映されている。この白金が入っていない触媒サンプルは、全ての温度において、白金含有触媒サンプルS-5およびS-6に匹敵しているか或はそれより良好である。また、これらの3種触媒サンプルは全てこの試験の最大温度で粒子を生じたことも特記する。これは、気相のSO₂がSO₃に酸化されることで硫酸塩が生じたことによるものである。従って、極めて高い温度では、その白金が入っていないサンプルでさえ硫酸塩を生じさせるが、明らかに、そ

6	0.221	0.016	0.099	2.23
4	0.146	0.023	0.103	0.52
2	0.265	0.137	0.541	2.57
1	---	0.078	1.04	3.01

ブレーキ馬力当たりのグラム数

一定状態の試験モードおよび触媒入り口温度、即ちこの触媒に導入するディーゼルエンジン排気の温度の関数として、表XIVのデータを生じさせる目的で用いた試験エンジンが発生するディーゼル排気内の排出成分の変換に関して、条件付けして老化させた触媒サンプルS-4、S-5およびS-6を試験した。その結果を表XVに要約する。

表XV

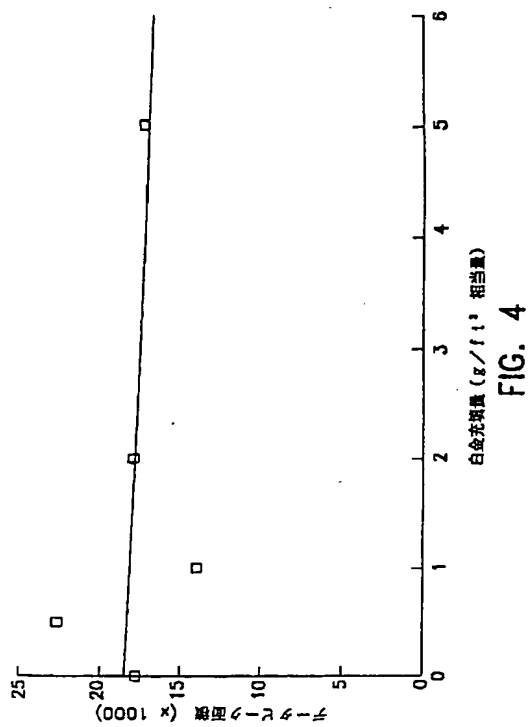
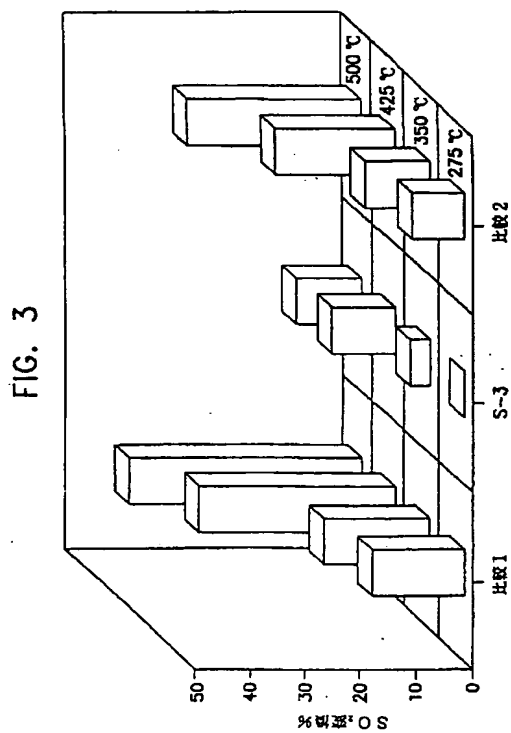
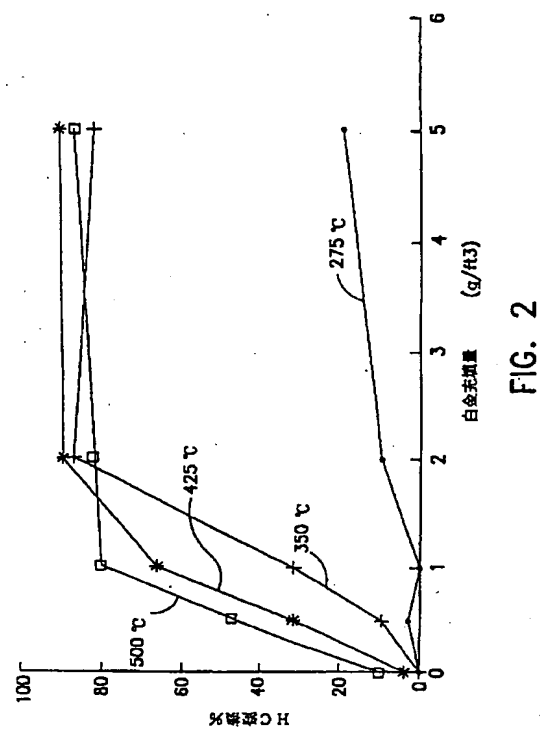
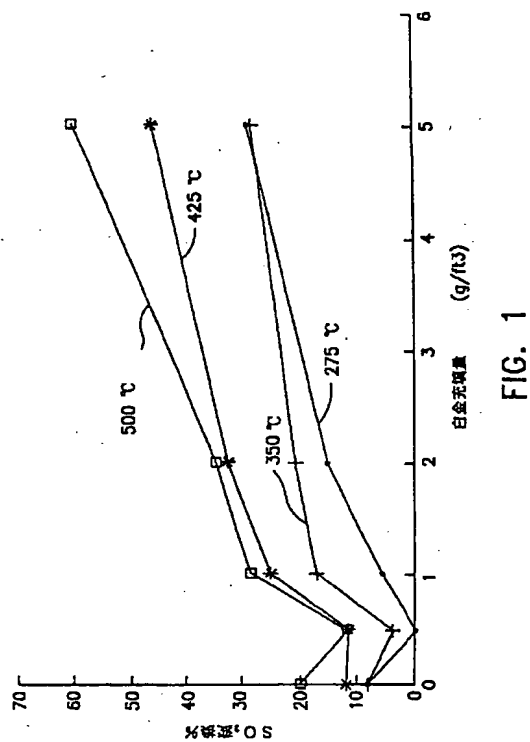
サンプル/ (Pt充填量 g/l)	試験モード 番号	触媒入り口 温度 (°C)	SOF	除去% TPM	HC	CO
S-4	2	209	72	63	31	1
(0.0)	10	335	60	27	32	7
	4	399	82	18	38	18
	6	547	84	-40	44	27
	8	572	79	-181	39	-4
S-5	2	215	60	45	27	6
(0.5)	10	343	58	28	41	63
	6	549	91	-64	56	85
	8	570	80	-201	62	45
S-6	1	127	56	52	37	-1

の白金含有サンプルよりも若干低い割合であり、これは、この白金が入っていないサンプルの気相活性が低いことを反映している。

これらの3種触媒サンプルが示す気相活性を、それぞれ炭化水素（「HC」）および酸化炭素（「CO」）気相変換に関して図7および図8で比較する。白金が入っていないサンプルS-4はHCおよびCO変換に関してある程度の気相活性を示しているが、これらの結果から、その白金含有サンプルS-5およびS-6が示す気相活性はそれよりも実質的に高いことは明らかである。これはCO変換の場合特に明らかである。その白金が入っていないサンプルS-4は、そのセリア成分が酸化触媒として活性を示すことから、気相活性をいくらか示す。

本発明に従う白金なし触媒はVOFの除去および燃焼に関して活性を示すことから、これらはディーゼルエンジン排気由来の粒子を非常に良好に除去し、そしてこのような機能を達成するには貴金属が必要でないと言った驚くべき発見を、上記結果は極めて良好に示している。気相HCおよびCO活性を増強する必要がある場合、これは、この触媒に白金を限定された量で加えることによって個別に達成され得る。

本発明の好適な特定具体例に関して本発明を詳細に記述してきたが、それらを変化させることも可能であり、それらはそれにも拘らず、本発明および添付請求の範囲内に入ると理解されるであろう。



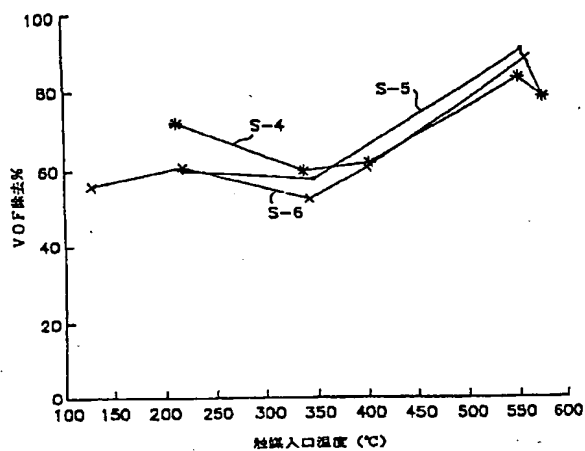


FIG. 5

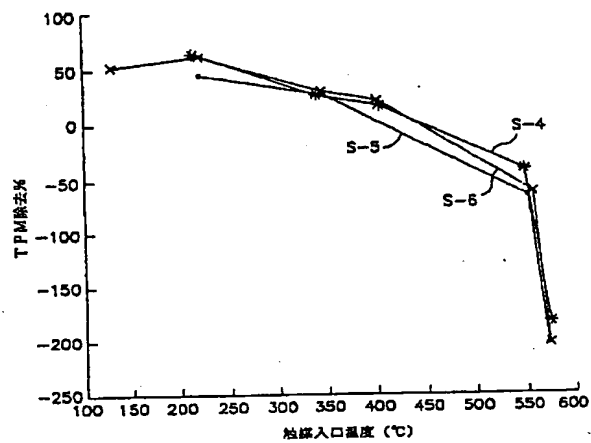


FIG. 6

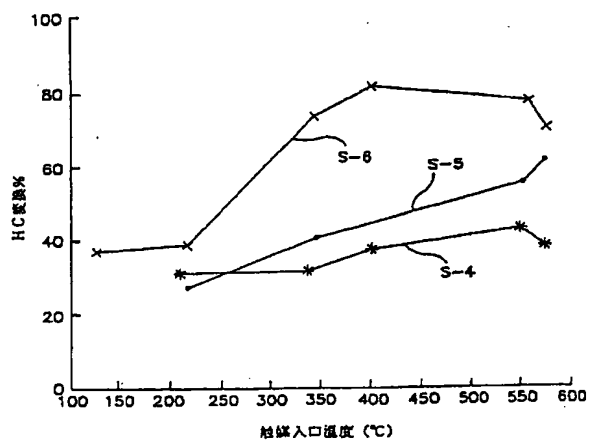


FIG. 7

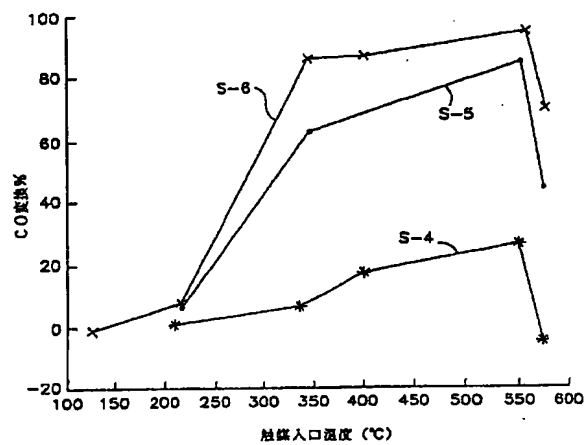


FIG. 8

補正書の写し（翻訳文）提出書（特許法第184条の8）

平成6年5月23日 通

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/10060

2. 発明の名称

改良されたセリアーアルミ酸化触媒および使用方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州08830イセリン・
ウツドアベニュー101

名称 エンゲルハート・コーポレーション

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館

氏名 (6078)弁理士 小田島 平吉

電話 3585-2256



5. 補正書の提出年月日

1993年11月8日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し（翻訳文）

I 通

特表平7-501485 (19)

31. 白金が0.1から1.0g/ft²の量で存在している請求の範囲8の触媒組成物。

32. 白金が0.1から0.5g/ft²の量で存在している請求の範囲31の触媒組成物。

33. 炭白金が0.1から15g/ft²の量で存在している請求の範囲15の触媒組成物。

34. 白金が0.1から1.0g/ft²の量で存在している請求の範囲16の触媒組成物。

35. 白金が0.1から0.5g/ft²の量で存在している請求の範囲34の触媒組成物。

36. 該触媒組成物が白金を0.1から1.0g/ft²の量で含んでいる請求の範囲19の方法。

37. 該触媒組成物が白金を0.1から1.0g/ft²の量で含んでいる請求の範囲20の方法。

国際調査報告

PCT/US 92/10060

<p>1. DISAMBIGUATION OF SUBJECT MATTER. If shown classification symbols apply, indicate with Abbreviation to International Patent Classification (IPC) in a separate Classification and IPC Int.Cl. 5 B01053/36; B01J23/10</p>													
<p>2. PRIOR ART. Indicate the prior art documents known to the examiner at the time of the examination. Classification Symbol: B01J 23/10; B01J 23/10</p>													
<p>3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT?</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number</th> <th>Relevance to Claims No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P-X</td> <td>US, A, 5 145 825 (DEBBA ET AL.) 8 September 1992 see column 1, line 34 - line 38 see column 3, line 31 - line 35; example 2</td> <td>1-3, 12, 13, 19, 20, 23</td> </tr> <tr> <td>P-X</td> <td>US, A, 5 081 095 (BEDFORD ET AL.) 14 January 1992 see claims 1-8</td> <td>1-4, 6, 7, 12-14, 18-24, 30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP, A, 0 251 708 (ENGELHARD CORP.) 7 January 1988 see page 7, line 31 - line 36 see page 8, line 24 - page 9, line 4; claims 1-10, 14, 16, 20, 21; example 1; table 1</td> <td>1-30</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number	Relevance to Claims No.	P-X	US, A, 5 145 825 (DEBBA ET AL.) 8 September 1992 see column 1, line 34 - line 38 see column 3, line 31 - line 35; example 2	1-3, 12, 13, 19, 20, 23	P-X	US, A, 5 081 095 (BEDFORD ET AL.) 14 January 1992 see claims 1-8	1-4, 6, 7, 12-14, 18-24, 30	X	EP, A, 0 251 708 (ENGELHARD CORP.) 7 January 1988 see page 7, line 31 - line 36 see page 8, line 24 - page 9, line 4; claims 1-10, 14, 16, 20, 21; example 1; table 1	1-30
Category	Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number	Relevance to Claims No.											
P-X	US, A, 5 145 825 (DEBBA ET AL.) 8 September 1992 see column 1, line 34 - line 38 see column 3, line 31 - line 35; example 2	1-3, 12, 13, 19, 20, 23											
P-X	US, A, 5 081 095 (BEDFORD ET AL.) 14 January 1992 see claims 1-8	1-4, 6, 7, 12-14, 18-24, 30											
X	EP, A, 0 251 708 (ENGELHARD CORP.) 7 January 1988 see page 7, line 31 - line 36 see page 8, line 24 - page 9, line 4; claims 1-10, 14, 16, 20, 21; example 1; table 1	1-30											
<p>4. CATEGORIZATION</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Date of the Actual Completion of the International Search</th> <th>Date of the Actual Completion of the International Search Report</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>05 MARCH 1993</td> <td>15.03.93</td> </tr> <tr> <td>International Searching Authority EUIPO PATENT OFFICE</td> <td>Signature of a Qualified Officer EIJENBOON T.</td> </tr> </tbody> </table>		Date of the Actual Completion of the International Search	Date of the Actual Completion of the International Search Report	05 MARCH 1993	15.03.93	International Searching Authority EUIPO PATENT OFFICE	Signature of a Qualified Officer EIJENBOON T.						
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of the Actual Completion of the International Search Report												
05 MARCH 1993	15.03.93												
International Searching Authority EUIPO PATENT OFFICE	Signature of a Qualified Officer EIJENBOON T.												

<p>5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number</th> <th>Relevance to Claims No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US, A, 3 993 672 (HINDIN ET AL.) 23 November 1976 see claims 1-5</td> <td>1-4, 7, 10-13, 18-21, 23, 24, 30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP, A, 0 321 949 (RHOE-POULENC CHIMIE) 28 June 1989 see claims 1-40; table 1</td> <td>1-4, 6, 7, 12, 16, 18-24, 30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>FR, A, 2 546 770 (PRO-CATALYSE) 7 December 1984 see page 2, line 9 - line 18; claims 1-5; examples 3, 6</td> <td>1, 2, 4, 7, 12, 18-21, 23, 24, 30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP, A, 0 211 233 (NIPPON SHOKUBAI KK.) 25 February 1987 see page 10, line 3 - line 5; claims 1-12</td> <td>1, 12, 19, 20</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number	Relevance to Claims No.	X	US, A, 3 993 672 (HINDIN ET AL.) 23 November 1976 see claims 1-5	1-4, 7, 10-13, 18-21, 23, 24, 30	X	EP, A, 0 321 949 (RHOE-POULENC CHIMIE) 28 June 1989 see claims 1-40; table 1	1-4, 6, 7, 12, 16, 18-24, 30	X	FR, A, 2 546 770 (PRO-CATALYSE) 7 December 1984 see page 2, line 9 - line 18; claims 1-5; examples 3, 6	1, 2, 4, 7, 12, 18-21, 23, 24, 30	X	EP, A, 0 211 233 (NIPPON SHOKUBAI KK.) 25 February 1987 see page 10, line 3 - line 5; claims 1-12	1, 12, 19, 20
Category	Document of Reference, its title, its date, its origin, its publication number	Relevance to Claims No.														
X	US, A, 3 993 672 (HINDIN ET AL.) 23 November 1976 see claims 1-5	1-4, 7, 10-13, 18-21, 23, 24, 30														
X	EP, A, 0 321 949 (RHOE-POULENC CHIMIE) 28 June 1989 see claims 1-40; table 1	1-4, 6, 7, 12, 16, 18-24, 30														
X	FR, A, 2 546 770 (PRO-CATALYSE) 7 December 1984 see page 2, line 9 - line 18; claims 1-5; examples 3, 6	1, 2, 4, 7, 12, 18-21, 23, 24, 30														
X	EP, A, 0 211 233 (NIPPON SHOKUBAI KK.) 25 February 1987 see page 10, line 3 - line 5; claims 1-12	1, 12, 19, 20														

国際調査報告

US 9210080
SA 67676

This annex lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report.
The members are as mentioned in the European Patent Office 1227 file.
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US-A-5145825	08-09-92	WO-A- 9217268	15-10-92
US-A-5081095	14-01-92	AU-B- 626763	06-08-92
		AU-A- 8273391	12-03-92
		EP-A- 0476490	18-03-92
		JP-A- 4244232	01-09-92
EP-A-0251708	07-01-88	US-A- 4727052	23-02-88
		CA-A- 1295600	11-02-92
		JP-A- 63007840	13-01-88
US-A-3993572	23-11-76	AU-B- 473815	01-07-76
		AU-A- 5877073	06-02-75
		CA-A- 1006336	08-03-77
		CH-A- 589480	19-07-77
		DE-A,C 2339513	21-02-74
		FR-A,B 2394480	01-03-74
		GB-A- 1437216	26-05-76
		SE-B- 396190	12-03-77
EP-A-0321949	28-05-89	US-A- 4868150	19-09-89
		AU-A- 2735588	29-06-89
		JP-A- 1281145	12-11-89
		US-A- 4956031	26-02-91
FR-A-2546770	07-12-84	None	
EP-A-0211233	25-02-87	JP-A- 62007448	14-01-87
		JP-A- 62106843	18-05-87
		JP-A- 62129146	11-06-87
		CA-A- 1260809	26-09-89
		US-A- 4749671	07-05-88

For more details about this annex see Official Journal of the European Patent Office, No. 13/93

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, SE), CA, JP, KR, RU

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.